

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA AMBIENTAL

DENISE GALINARI FERREIRA RODRIGUES

**LIPÍDIOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA  
PLATAFORMA CONTINENTAL DO ESPÍRITO SANTO,  
BRASIL.**

VITÓRIA,  
2018.

DENISE GALINARI FERREIRA RODRIGUES

**LIPÍDIOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA  
PLATAFORMA CONTINENTAL DO ESPÍRITO SANTO,  
BRASIL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental, do Centro de Ciências Humanas e Naturais da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Oceanografia Ambiental.

Orientador.: Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto.

VITÓRIA,

2018.

DENISE GALINARI FERREIRA RODRIGUES

# **LIPÍDIOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO ESPÍRITO SANTO, BRASIL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental, do Centro de Ciências Humanas e Naturais da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Oceanografia Ambiental.

Entregue dia 13 de Março de 2018.

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr Renato Rodrigues Neto**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientador**

---

**Profa. Dra. Maristela de Araújo Vicente**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Examinadora Externa**

---

**Prof. Dr. Gilberto Fonseca Barroso**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Examinador Interno**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecer e dizer um “até logo” não somente de uma dissertação, mas de alguns anos de Ufes somados a graduação.

Sempre que um ciclo se fecha outros virão. Sou grata a esses dois últimos anos de muitas descobertas, principalmente pessoais, que me fizeram conseguir chegar até aqui. Independente de resultados me sinto vitoriosa e tenho orgulho do que enfrentei.

Em primeiro lugar sempre Deus. É dEle a força e a fé de que nada nessa vida é por acaso.

Em segundo momento minha família, principalmente meus pais pelo amor e apoio incondicional. Em especial à minha vó Sônia, meu exemplo de mulher guerreira, que sentirei saudades eternas.

Àqueles que principalmente nesses dois anos me “jogaram pra cima”, meu sincero agradecimento a Jurka, Carol Grilo, Laura, Mayara, Kashimoto e Murilo. A sempre Ohana Nica, Edi e Ellen! E claro, Rodrigo, Carol, May e Pipinha por me aturarem 24h em casa nesses tempos de tantas perdas e ganhos. E não poderia deixar de agradecer a minha Psi Maria Eliza pelo zelo e motivação.

À equipe do projeto AMBES, especialmente ao Eduardo, Bethânia, César e Fabian do LabGAm, ao Marcelo Bernardes da UFF e ao Carlos Rezende da UENF pelo fornecimento de dados e auxílios.

À equipe CENPES/PETROBRAS por permitir o estudo e divulgação dos dados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

E por fim ao meu orientador Professor Renato Neto pela confiança, apoio e motivação necessária.

Do ser ao pó, é só carbono  
Solene, terreno, imenso  
Perene, pequeno, humano!

(A causa e o pó, Lenine).

## RESUMO

Biomarcadores dos grupos lipídicos ácidos graxos e esteróis, isótopos de  $C^{13}$  e razão molar C/N foram analisados em 48 pontos amostrais de sedimentos superficiais (0 - 2 cm), coletados em duas malhas amostrais com campanhas sazonais. Essa coleta abrangeu a plataforma continental adjacente ao Rio Doce (Linhares-ES; verão de 2010 e inverno de 2011), bacia do Espírito Santo e norte da bacia de Campos (inverno de 2012 e verão de 2013), pertencentes à margem continental sudeste brasileira, onde há influência fluvial, antrópica e características oceanográficas distintas. O principal objetivo foi de avaliar as fontes de matéria orgânica (MO) neste ambiente marinho onde há transição da zona costeira para a zona offshore. Foram identificados predominantemente os ácidos graxos saturados (SFA), como o  $C_{16:0}$ , e monoinsaturados (MUFA), como o  $C_{16:1}$  e  $C_{18:1}$ , e, os esteróis (de 27 a 29C) como o colesterol ( $27\Delta^5$ ) e o estigmastanol ( $29\Delta^{22}$ ). Os resultados de isótopos de carbono variaram de -22,1‰ a -25,4‰ para MRD (Malha Amostral Foz do Rio Doce) e de -20,3‰ a -23,6‰ para MPL (Malha Amostral Plataforma Continental). A razão molar C/N teve um valor máximo de 10,86. Os ácidos graxos, os esteróis de 27C, a razão isotópica e a razão molar C/N indicaram origem autóctone, proveniente da produtividade primária decorrente da disponibilidade de nutrientes na zona fótica. A presença de esteróis de origem terrígena é pequena mostrando pouco aporte desta fonte. Há uma influência do rio Doce na plataforma principalmente nos pontos mais próximos à desembocadura e ao sul. A qualidade da MO autóctone parece ser influenciada pela comunidade fitoplanctônica que responde à disponibilidade de nutrientes na região

## ABSTRACT

Biomarkers of lipid, fatty acids and sterols groups,  $C^{13}$  isotopes and C/N molar ratio were analyzed in 48 sample points of superficial sediments (0 - 2 cm) on the continental shelf adjacent to the Doce River (Linhares-ES, summer 2010 and winter 2011), and the Espírito Santo Basin and the north of the Campos Basin (winter of 2012 and summer of 2013), belonging to the Brazilian Southeast Continental Margin, where there is riverine and anthropic influence, and different oceanographic characteristics. The main objective of this work was to evaluate the sources of organic matter (MO) in this marine environment where there is a transition from the coastal zone to the offshore zone. Saturated fatty acids (SFA), such as  $C_{16:0}$ , and monounsaturated fatty acids (MUFA), such as  $C_{16:1}$  and  $C_{18:1}$ , and, sterols (from 27 to 29C) such as cholesterol ( $27\Delta^5$ ) and stigmasterol ( $29\Delta^{22}$ ) were identified as the most abundant. The results of carbon isotopes varied from -22.1‰ to -25.4‰ for MRD (Doce River mouth) and, from -20.3‰ to -23.6‰ for MPL (Continental Shelf). The C/N molar ratio had a maximum value of 10.86. Fatty acids, 27C sterols, isotopic ratio and C/N molar ratio indicated autochthonous origin, from the primary productivity due to the availability of nutrients in the photic zone. Sterols of terrigenous origin were present in low concentrations, showing little contribution from this source in the analyzed area. There is an influence of the Doce River in the platform mainly in the points closer to the river mouth and to the south. The quality of autochthonous MO seems to be influenced by the phytoplankton community that responds to the availability of nutrients in the region.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Mapa de localização da área de estudo e malhas amostrais. ....	26
<b>Figura 2:</b> Mapa de localização das estações de amostragem de sedimento superficial na Malha amostral Foz, Projeto AMBES. ....	29
<b>Figura 3:</b> Mapa de localização das estações de amostragem de sedimento superficial na Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos. ...	30
<b>Figura 4:</b> Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, campanhas de inverno (ID) e verão (VD). Projeto Ambes. ....	39
<b>Figura 5:</b> Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha Plataforma, campanhas de inverno (IPL) e verão (VPL). Projeto Ambes. ....	39
<b>Figura 6:</b> Mapas das concentrações ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos ácidos graxos na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VD) e inverno (ID).....	41
<b>Figura 7:</b> Mapas das concentrações ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos Ácidos Graxos na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VPL) e inverno (IPL) para malha Plataforma.....	41
<b>Figura 8:</b> Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos por tamanho de cadeia carbônica.....	42
<b>Figura 9:</b> Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para VD.....	45
<b>Figura 10:</b> Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para ID. ....	46
<b>Figura 11:</b> Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para VPL. ....	46
<b>Figura 12:</b> Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para IPL. ....	47
<b>Figura 13:</b> Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Esteróis para malha foz, campanhas de inverno (ID) e verão (VD). ....	50



<b>Figura 14:</b> Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Esteróis para malha plataforma, campanhas de inverno (IPL) e verão (VPL). .....	50
<b>Figura 15:</b> Mapas das concentrações ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos Esteróis na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VD) e inverno (ID).....	51
<b>Figura 16:</b> Mapas das concentrações ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos Esteróis na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VPL) e inverno (IPL), malha amostral Plataforma. ....	52
<b>Figura 17:</b> Relação $\delta^{13}\text{C}$ e C/N para VD e ID na malha amostral MRD, sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos. Projeto Ambes.....	55
<b>Figura 18:</b> Relação $\delta^{13}\text{C}$ e C/N para VPL e IPL na malha amostral MPL, sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos. Projeto Ambes.....	55
<b>Figura 19:</b> Dados de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para Malha Amostrai Plataforma (MPL).....	56
<b>Figura 20:</b> Dados de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para Malha Amostrai Rio Doce (MRD).....	57

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Classificação dos ácidos graxos de acordo com tamanho e saturação da cadeia carbônica, seus principais representantes encontrados para MRD e MPL e suas respectivas fontes. Os grupos de fitoplâncton estão baseados nos dados da região de Dias Jr. *et al.* (2015). ..... 37

**Tabela 2:** Compostos do grupo esteróis identificados no presente trabalho e suas respectivas fontes. .... 49

**Tabela 3:** Vazões médias anuais para o Rio Doce, Estação fluviométrica de Colatina. Destaques para as médias nos anos de coleta em 2010 e 2011. Fonte: Rodrigues (2015). .... 56

## LISTA DE ANEXOS

**Tabela A1:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de VD adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas entre 12 a 17 de dezembro de 2010, Projeto AMBES.....66

**Tabela A2:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de ID adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas entre 14 a 17 de julho de 2011, Projeto AMBES.....67

**Tabela A3:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de VPL adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas janeiro e fevereiro de 2012, Projeto AMBES.....68

**Tabela A4:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de IPL adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas em junho e julho de 2013, Projeto AMBES.....69

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	20
2 OBJETIVOS .....	25
2.1 OBJETIVO GERAL .....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3 ÁREA DE ESTUDO.....	26
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 AMOSTRAGEM.....	29
4.2 TRATAMENTO EM LABORATÓRIO PARA LIPÍDIOS .....	30
4.2.1 Extração lipídica.....	30
4.2.2 Fracionamento .....	32
4.2.3 Metilação.....	32
4.2.4 Silanização.....	33
4.2.5 Injeção e condições cromatográficas .....	33
4.3 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ ) E RAZÃO C/N .....	34
4.4 TRATAMENTOS DOS DADOS .....	34
4.4.1 Quantificação dos compostos .....	34
4.4.2 Cálculo de Razão Terrestre Aquática (RTA) .....	35
4.4.3 Análises Multivariadas.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
5.1 CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS GRAXOS.....	37
5.2 CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS.....	49
5.3 DADOS ISOTÓPICOS E RAZÃO MOLAR C/N. ....	54
6 CONCLUSÕES .....	58
7 REFERÊNCIAS.....	59
ANEXOS .....	66

# 1 INTRODUÇÃO

A plataforma continental é a zona marinha de interface entre ambiente terrestre e o oceano aberto, apresentada como um sistema complexo de exposição direta a ação antrópica. Tais áreas possuem altos níveis de produtividade primária que são exportadas para a zona *offshore* (Brandini, 1990.). Estes altos níveis de produtividade fazem com que estas regiões também sejam ricas em matéria orgânica (MO) autóctone (Lamb *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2013), ou ainda enriquecidas pelo aporte alóctone de rios e lixiviação do solo continental (Lamb *et al.*, 2006; Bordovskiy, 1965).

Importante nos estudos geoquímicos é a MO continental que chega aos oceanos por rios, onde parte é preservada e depositada e/ou adsorvidas no sedimento às margens continentais (Hedges *et al.*, 1997; Schultz, Zabel; 2005; Oliveira *et al.*, 2013). A geoquímica orgânica estuda diante das condições físico-químicas, a integração de processos químicos e geológicos destes compostos preservados (Usberco & Salvador, 2009). Como consequência os sedimentos apresentam um papel importante sobre a distribuição desses compostos, atuando como depósitos de elementos orgânicos em ambientes aquáticos (Volkman, 1986).

Quando a MO é formada em meio aquático (fontes autóctones), esta é influenciada pelos processos biológicos locais, em quantidade e qualidade (Bordovskiy, 1965; Hedges *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2016). O aumento ou redução da mesma na coluna d'água é refletida no material junto ao sedimento de fundo (Bordovskiy, 1965).

Da mesma forma, a MO continental (fonte alóctone), transportada por rios, sofre influências biológicas até ser incorporada no sedimento (Bordovskiy, 1965; Volkman, 1986; Wang *et al.*, 2016). Nas proximidades de desembocaduras de rios as proporções podem ser alteradas tendo como principais fontes de MO as plantas vasculares (plantas superiores), algas dulcícolas e aporte antrópico (industrial e águas residuais) (Sun *et al.*, 2000).

A partir da análise da MO no meio marinho, estudos apontam sua composição e fontes através de biomarcadores, também chamados de marcadores moleculares biológicos (Eadie *et al.*, 1994; Carrier *et al.*, 1998.; Volkman, 2006; Carreira *et al.*, 2012; Rontani *et al.*, 2014; Bardhan *et al.*, 2015; Carreira *et al.*, 2015; Lehrback *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016) relatando principalmente os registros quantitativos e qualitativos do fluxo de carbono terrestre e aquático (Carreira *et al.*, 2015) e presença de poluentes (Carreira *et al.*, 2002.; Abreu-Mota *et al.*, 2014).

Ao se tratar de biomarcadores lipídicos, tais pesquisas destacam a importância da influência destes no sedimento em processos bioquímicos e distribuição da biota, uma vez que são facilmente assimilados em relação a outras classes de moléculas orgânicas (Neto *et al.*; 2006<sup>a</sup>). Sua assimilação é facilitada pela capacidade de resistir aos processos de diagênese comparados a outros compostos biogênicos. Tal resistência ocorre devido à baixa solubilidade em água derivada de sua estrutura hidrocarbônica (Killops; Killops, 2005). No entanto cada classe lipídica possui níveis de resistência distintos (Killops; Killops; 2005).

Os ácidos graxos (AG) ( $C_nH_{2n}-COOH$ ) estão entre os lipídios mais abundantes no meio ambiente (Volkman, 2006; Tolosa *et al.*, 2013). Volkman *et al.* (1998) enfatiza sua riqueza em grande parte dos organismos vivos, incluindo bactérias, microalgas, plantas vasculares e fauna marinha, cada grupo de forma molecular distinta, podendo ser identificados e nomeados. A facilidade de estudá-lo como biomarcador é devida participação como constituinte de todas as células vivas dos organismos, fazendo parte do metabolismo (Harvey, 1994), além de funções estruturais celulares (fosfolipídeos), fonte energética (triglicerídeos) e camadas protetoras (ésteres graxos – ceras) (Killops; Killops, 2005).

A maioria dos AG presentes na natureza está na forma de ésteres graxos (Killops; Killops, 2005; Volkman *et al.*, 1998) porém agregados aos sedimentos podem ter a principal forma livre, devido à rápida hidrólise enzimática de lipídios polares (Volkman *et al.*, 1998).

Outros biomarcadores pertencem ao grupo de esteróis, contendo de 27 a 30 átomos de carbono, estando presentes em tecidos animais e vegetais (Jeng; Huh, 2001).

Dentro do grupo com 27 C estão o coprostanol ( $27\Delta^0$ ) e epicoprostanol indicativos de ambientes contaminados por esgoto, comumente chamados de esteróis fecais (Volkman, 1986), o colesterol ( $27\Delta^5$ ) e o colestanol ( $5\alpha$ -colestano- $3\beta$ -ol -  $27\Delta^0$ ) , proveniente de fezes de alguns mamíferos e zooplânctons (Volkman *et al.* 1998; Volkman, 1986).

Esteróis com 28 C destacam-se, o campesterol ( $28\Delta^5$ ) e o campestanol ( $28\Delta^0$ ) enquanto o sitosterol ( $29\Delta^5$ ), o sitostanol ( $29\Delta^0$ ) e o estigmasterol ( $29\Delta^{5,22}$ ) com 29 C, estão associados a plantas superiores, porém também com cianobactérias e algas verdes (Volkman *et al.*, 1998). O estigmasterol pode ser identificado em Pavlova, um grupo de diatomácea (Volkman, 1986).

Todavia, alguns biomarcadores representam mais de uma fonte de MO, assim, em certos casos utiliza-se parâmetros acessórios para facilitar a interpretação de resultados, como os isótopos estáveis de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e razão molar C/N. Estes são relevantes ao fornecer evidências adicionais que suportam as origens propostas dos lipídios (Carreira *et al.*, 2002; Volkman *et al.*, 2008; Fang *et al.*, 2014; Tolosa *et al.*, 2013; Carreira *et al.*, 2015). Materiais orgânicos de origem terrestre apresentam razão molar C/N acima de 20, principalmente devido à presença de compostos relativamente ricos em carbono como carboidratos (celulose e ligninas). Considerando a matéria orgânica planctônica, a razão C/N características de organismos autóctones apresentam valores abaixo de 12 (Meyers, 1997).

A utilização de isótopos estáveis de carbono como traçador da origem/fonte da MO é baseada na forma de assimilação do carbono e seus caminhos/processos bioquímicos. Plantas terrestres (C3, C4 e CAM) apresentam maior segregação de carbono 13 sobre 12, possuindo um  $\delta^{13}\text{C}$  normalmente mais empobrecido (-25 a -30‰) quando comparado aos organismos planctônicos (-20 a -30‰; Meyers, 2003).

A Bacia do Espírito Santo possui peculiar dinâmica de circulação devida influência de descarga fluvial e o estreitamento da plataforma continental na direção sul (Gaeta *et al.*, 1999; Aguiar *et al.*, 2014; Palocz *et al.*, 2016). Com aproximadamente 50 km de largura (Bastos, *et al.*, 2015), a plataforma continental do Rio Doce possui localização próxima a plataforma de Abrolhos, que por sua vez é bastante larga.. A Bacia Hidrográfica do Rio Doce (BHRD) tem como principais usos o fornecimento de água para uso doméstico, agropecuário, industrial e de energia elétrica para os estados de MG e ES. O rio funciona ainda como grande canal receptor e transportador de rejeitos e efluentes (CBH-Doce, 2014), originados das grandes indústrias e esgoto doméstico dos municípios existentes no entorno da bacia.

Em vista disso, este trabalho combina biomarcadores lipídicos a  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N para análise de MO presente em sedimentos superficiais próximos a foz do Rio Doce e nas plataformas da bacia do Espírito Santo e do norte da bacia de Campos. Tal abordagem é primordial para dar rumo a projetos de manejo, monitoramento e normas de utilização de sedimentos, principalmente ao se tratar da plataforma continental influenciada pela descarga do Rio Doce.

Esta dissertação tem o apoio e utilização de dados do Projeto AMBES (Projeto de Caracterização Ambiental Marinha da Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos), coordenado e financiado pelo CENPES/PETROBRAS, com a parceria de diversas universidades. Nas análises estarão presentes os resultados dos lipídios pelo Laboratório de Geoquímica Ambiental (LabGAM), da Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes) e isótopos estáveis de Carbono e razão C/N, disponibilizados pelos laboratórios da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) e Universidade Federal Fluminense (UFF), dados estes compreendendo duas malhas amostrais, nomeadas nesta pesquisa como Malha Rio Doce (MRD) e Malha Plataforma (MP).

É importante mencionar o maior desastre ambiental do Brasil, ocorrido em novembro de 2015 no município de Mariana-MG, que atingiu parte da BHRD alcançando a plataforma continental com milhares de metros cúbicos de resíduos de mineração de ferro (Escobar, 2015). Para se compreender o



impacto desse fato, dados ambientais antecedentes ao desastre, são importantes no acompanhamento do cenário por várias décadas, como os resultados apresentados nesta dissertação, de coletadas anteriores. Ademais, os orgânicos influenciam diretamente a biota e distribuição dos organismos bentônicos, em função da sua disponibilidade no sedimento superficial (Neto *et al.*, 2006a), o que é importante para o conhecimento do ecossistema local.

Dessa forma, as hipóteses avaliadas neste trabalho são: 1) o aporte de material fluvial proveniente do Rio Doce influencia na composição orgânica, principalmente na região adjacente a desembocadura; 2) existe diferença entre as concentrações e composições dos orgânicos entre amostragens de sul e norte da plataforma continental, abrangendo a Bacia do Espírito Santo e o norte da Bacia de Campos; 3) os marcadores comportam-se diferentemente quanto ao qualitativo e quantitativo durante as respectivas campanhas analisadas nas estações de verão e inverno.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as fontes, concentrações e dinâmica dos compostos orgânicos depositados em sedimentos superficiais na plataforma da Bacia do Espírito Santo ao norte da Bacia de Campos.

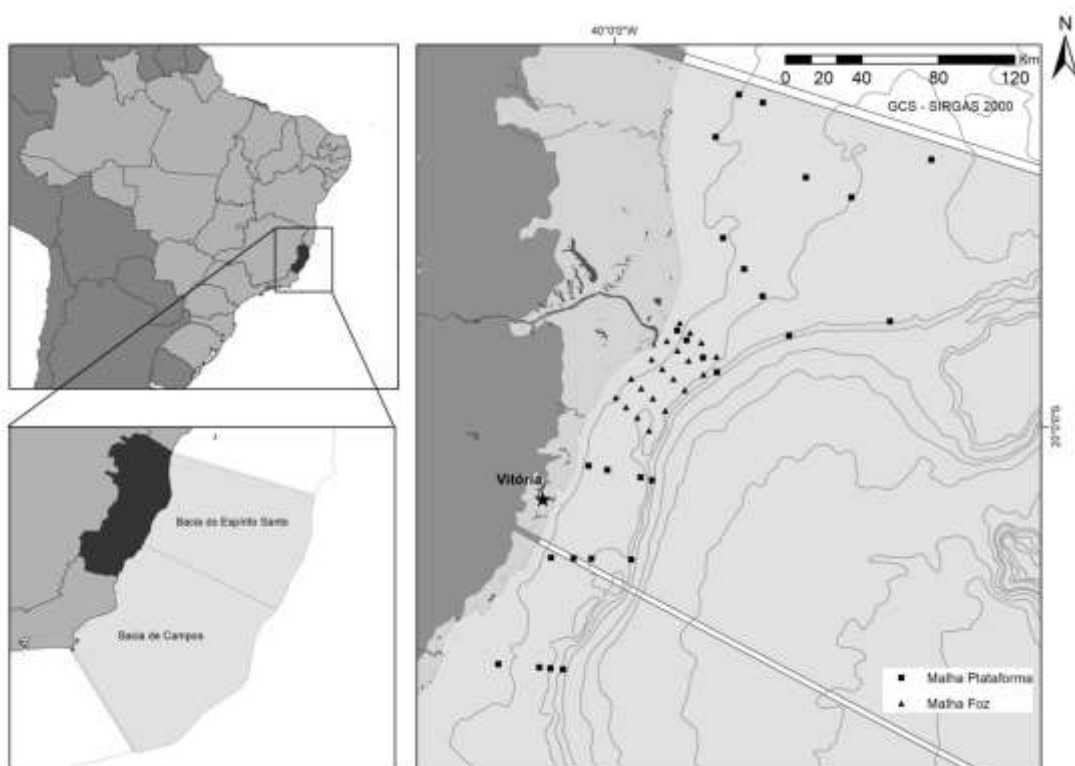
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elucidar as principais fontes da matéria orgânica sedimentar local através do uso de biomarcadores lipídicos (Ácidos graxos e esteróis);
- Avaliar o comportamento da MO sedimentar entre os diferentes locais e períodos de coleta com base nas características oceanográficas (dinâmica, fonte sedimentar, nutrientes).

### 3 ÁREA DE ESTUDO

Situada entre as latitudes 13 e 22°S, a área de estudo compreende a Bacia do Espírito Santo ao norte da Bacia de Campos na margem continental sudeste brasileira, que ocupa uma área de aproximadamente 115.200 km<sup>2</sup>, dos quais, 101.880 km<sup>2</sup> estão submersos.

Uma plataforma continental de morfologia variável, larga ao norte abrangendo a plataforma de Abrolhos e estreita ao norte da capital de Vitória-ES (Figura 1), de extensões aproximadas de 50km frente à Foz do Rio Doce, 200 km do estado da Bahia até o seu limite offshore a 45 km do continente ao Alto de Vitória.



**Figura 1:** Mapa de localização da área de estudo e malhas amostrais.

O clima é caracterizado como tropical úmido, fazendo com que a descarga fluvial siga um padrão unimodal, no qual sua máxima se concentra durante a estação de verão (estação de cheia) e a mínima durante o inverno (estação de estiagem) (Knoppers *et al.*, 1999) . Devido a isso, o regime do Rio Doce é classificado como perene, no qual a cheia e consequentemente maior vazão se

concentram nos meses de dezembro, janeiro e março, coincidindo com período de verão, e estiagem de abril a setembro com seus menores níveis de água (Coelho, 2008).

A plataforma capixaba tem como principais efluentes os rios Rio Doce (Linhares – ES), Santa Maria (Vitória-ES) e o Piraquê-Açu (Aracruz-ES).

A BHRD possui uma área total aproximada de 86.715 km<sup>2</sup>, encontra-se entre 21°S e 43°W pertencente aos estados de Minas Gerais e Espírito Santo. De acordo com Pedruzzi (2011) e Coelho (2007) a BHRD é a responsável pelo maior aporte de sedimento para a plataforma norte do Espírito Santo, devido a sua alta capacidade de transporte.

Estudos de dispersão e dinâmica de plumas fluviais dão indícios do alcance superficial do material fluvial, incluindo nutrientes, transporte de sedimentos terrígenos, materiais orgânicos e até poluentes continentais (Pedruzzi, 2011).

Importantes também é a presença das massas d'água. A BES é denominada com forte depleção de nutrientes na zona eufótica, devido ao clima tropical onde se tem verão com altíssimas temperaturas e alta pluviosidade enquanto um inverno com temperaturas menores e baixa pluviosidade, caracteriza a margem continental capixaba como um sistema oligotrófico, e consequentemente, de baixa produtividade primária (Gaeta *et al.*, 1999; Heileman, 2008).

A plataforma continental do Rio Doce é caracterizada em sua morfologia de fundo em BASTOS *et al.* (2015) como um lobo deltaico composto de lama e areia terrígenas na plataforma interna adjacente à foz, passando para areias mais grossas na plataforma média e a presença de rodólitos predominantes em batimetrias superiores a 40m.

A grande extensão da plataforma de Abrolhos acima permite a ressuspensão de material de fundo, aumentando a produtividade na área. Evento este que em períodos de grande energia atmosférica, como em entradas de frentes frias, pode intensificar a turbidez da água e a quantidade de nutrientes na camada de mistura, podendo vir a proporcionar alta produtividade primária (Zofolli, 2013).

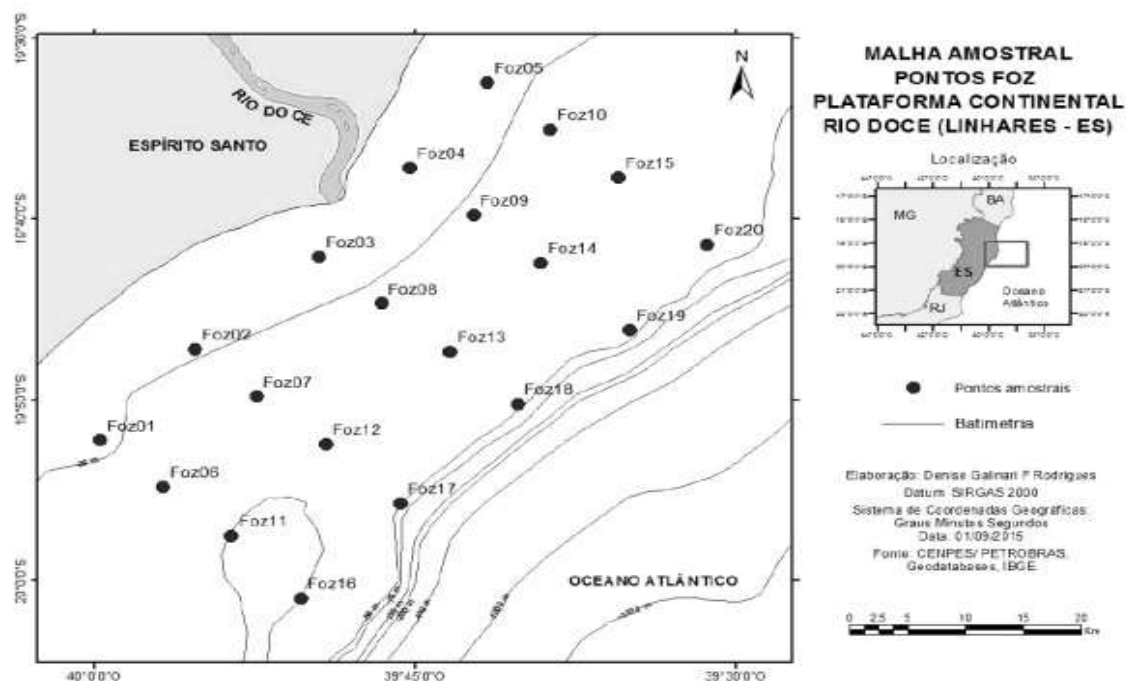
Outros influenciadores em mesoescala são os vórtices ciclônicos formados pelo cisalhamento entre a Corrente do Brasil e água de Plataforma (Kampel *et al.*, 2000). Estes fazem com que a nutriclina fique mais próxima à superfície e dentro da zona eufótica, levando nutrientes para estas áreas, aumentando atividades fotossintéticas. Esse processo diminui a produção suportada por nutrientes regenerados na zona produtiva, muito ocorrente em águas tropicais oligotróficas (Metzler *et al.*, 1997).

Figueiredo *et al.* (2016) realizaram estudos dos nutrientes na Bacia do Espírito Santo limitantes no sistema pelágico, e constataram que materiais orgânicos presentes na coluna d'água indicavam influência terrestre, remobilização de material de fundo e acúmulo de orgânicos na termoclina. Ghisolfi *et al.* (2015) apresentam a produtividade primária para a parte norte da Bacia (nos bancos de Abrolhos) através da modelagem de CL-a altamente dependente das condições oceanográficas locais.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 AMOSTRAGEM

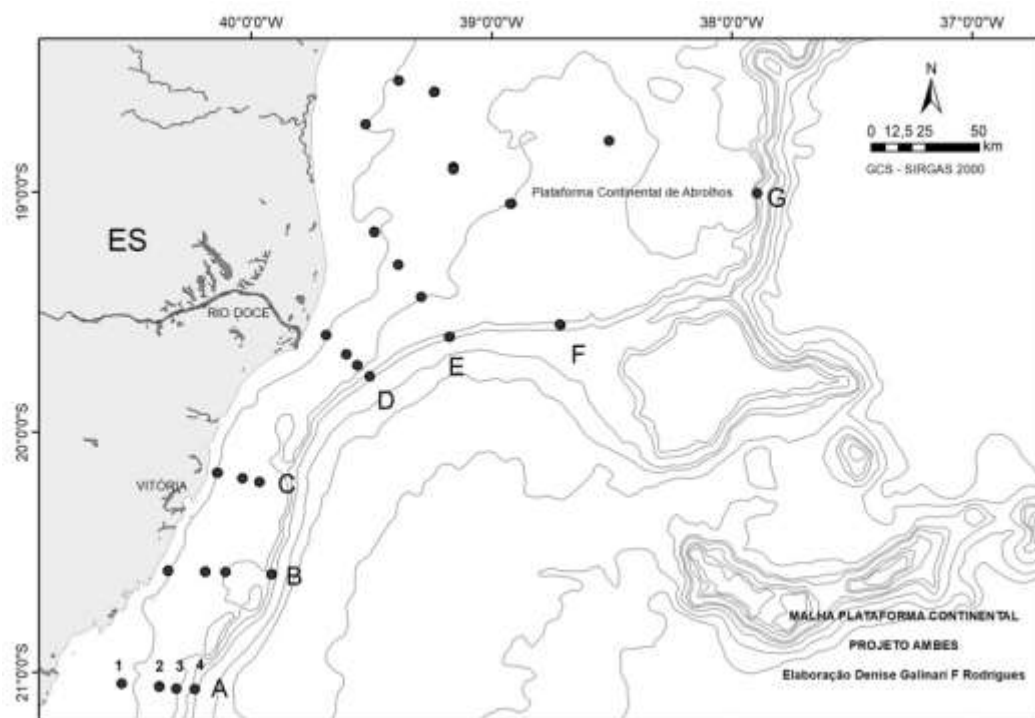
As estações de amostragem foram definidas pelo Projeto AMBES. A malha amostral Rio Doce compreendeu-se de 20 pontos na plataforma continental adjacente à foz em campanhas durante o verão de 2010 e inverno de 2011, como ilustrada na Figura 2.



**Figura 2:** Mapa de localização das estações de amostragem de sedimento superficial na Malha amostral Foz, Projeto AMBES.

As coletas foram distribuídas em cinco transectos perpendiculares à linha de costa, compreendidos entre as profundidades aproximadas de 20 e 50 m, distribuídos do sul ao norte, totalizando os vinte pontos equidistantes.

A Malha Plataforma compreendeu-se de 28 pontos amostrais na plataforma continental da Bacia do Espírito Santo ao Norte da Bacia de Campos, em campanhas durante o inverno de 2012 e verão de 2013, como indicada na Figura 3.



**Figura 3:** Mapa de localização das estações de amostragem de sedimento superficial na Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos.

Os pontos foram distribuídos em sete transectos perpendiculares à linha de costa, distribuídos de sul a norte, nomeados por A, B, C, D, E, F, G, respectivamente, e compreendendo as profundidades de 25, 40, 50 e 150 m aproximadamente, referenciados de 1 a 4, respectivamente.

## 4.2 TRATAMENTO EM LABORATÓRIO PARA LIPÍDIOS

### 4.2.1 Extração lipídica

A metodologia descreve a extração sólido-líquido com diclorometano (DCM) baseando-se na metodologia EPA 3540 – *Soxhlet Extraction* para a análise dos extratos pela técnica de cromatografia gasosa (EPA 8015C – *Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography* e EPA 8270 *Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry* (GC/MS)).

- Descontaminação de Cartuchos de Celulose

Transferiu-se 200mL de DCM para um balão de 250 mL, colocou-se o cartucho de celulose dentro do balão e deixou-se em refluxo no sistema Soxhlet por 6 horas. Após, descartou-se o diclorometano no frasco de resíduos clorado e guardou-se os cartuchos em caixas forradas com papel alumínio previamente calcinado.

- Ativação de Cobre (Cu) em pó

Adicionou-se 5 mL de HCl ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) em 1,0 g de cobre metálico (Cu) em pó pesados em tubo de ensaio. Agitou-se por aproximadamente um minuto e centrifugou-se por 3 min. Este mesmo procedimento foi repetido, substituindo-se o HCl por primeiramente metanol e sucessivamente por metanol:diclorometano (1:1) e diclorometano ultrapuro, até que todo resquício de ácido e impurezas tenham sido retiradas do Cu, observando-se a coloração do solvente, que, se ainda amarelado, realiza-se o procedimento com DCM até que se o obtenha transparente.

- Extração

Pesou-se 10 g de sedimento em cada cartucho de celulose e 10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para os brancos. Feita pesagem adicionou-se em cada amostra 1 g de Cu ativado, colocou-se os padrões androstanol, coprostanol, epi-oprostanol, colestanol, colesterol, colestanoona, campesterol,  $\beta$ -sitosterol, estigmaterol e estigmastanol ( $10 \mu\text{g/mL}$ ) para verificação de eficiência da extração e colocou-se fibra de vidro para não deixar com que o sedimento disperse no solvente.

Após montado o sistema *Soxhlet*, o cartucho de celulose contendo a amostra ficou em refluxo com 250 mL de DCM ultrapuro por 12h (pernoite). Após o término da extração, o volume do extrato contido nos balões foi reduzido em até aproximadamente 2 mL em um rotaevaporador. Os extratos foram transferidos para vials de modo a lavar os balões com DCM e colocar o solvente de lavagem no vial, de modo a não perder amostra. O extrato foi seco sobre fluxo de nitrogênio ultra-puro ( $\text{N}_2$ ) e armazenado para então seguir para o fracionamento.



#### 4.2.2 Fracionamento

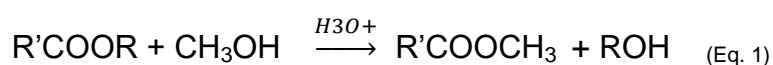
O fracionamento foi feito em coluna de fracionamento, previamente descontaminada com hexano. Para reter a fase sólida colocou-se um chumaço de lã de vidro calcinada no fundo da coluna com ajuda de um bastão de vidro também descontaminado. Em seguida adicionou-se hexano em um béquer contendo 8 g de sílica (ativada a 120 °C / 12 h e desativada com 160 µL de água ultrapura), e transferiu-se essa mistura para a coluna com a ajuda de uma pipeta *pasteur*. Colocada toda a sílica na coluna, o mesmo procedimento foi repetido com 1g de alumina (calcinada a 450 °C / 4 h e desativada com 2% de água ultrapura) e posteriormente com 1g de sulfato de sódio (calcinada a 450 °C / 4 h), de modo a ficar a camada inferior com sílica, acima a alumina e por fim o sulfato de sódio.

Feita a montagem da coluna transferiu-se o extrato com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, lavando o balão repetidas vezes e recolhido solvente com resquícios do extrato para a coluna com o solvente apropriado para cada eluição.

Para a importância deste trabalho, só utilizou-se da terceira eluição, feita com 70 mL de metanol HPLC para a fração dos esteróis. Passados os 70 mL, reduziu-se o volume em aproximadamente 2 mL em um rotaevaporador, transferiu-se os extratos para vials e reduziu o volume até 1 mL com N<sub>2</sub>, lavando três vezes o balão com metanol e transferidos para o vial. Após redução do volume, adicionou-se padrão interno α-colestano (10 µg/mL) nas respectivas frações.

#### 4.2.3 Metilação

Esta etapa consiste na metilação da fração ácida através de uma reação de esterificação que tem por finalidade diminuir a polaridade dos ácidos carboxílicos, apresentada na reação abaixo (Eq. 1).



As amostras neste processo se encontravam concentradas por fluxo de N<sub>2</sub> e armazenadas em tubos de ensaio, dissolvidas em aproximadamente 1 mL de tolueno. O procedimento em cada alíquota consistiu em adicionar 2 mL de Metanol e Cloreto de Acetila (10:1), feito, colocou-se as frações em estufa aquecida à 40°C por período de 12h.

Para o processo de neutralização dentro da metilação, após as 12h de estufa, foi adicionada à amostra 1 mL de DCM e 1 mL de solução 10% de KCl. A amostra foi então levada à centrífuga ( $g = 167,7 \text{ cm.s}^{-2}$ ) por 2 min para obter-se uma melhor divisão entre as fases orgânica e aquosa (desprezada). A fase orgânica, inferior à aquosa, foi retirada e submetida a uma micro coluna de vidro contendo sulfato de sódio. A parte interessada então foi recolhida com auxílio de pipeta de pasteur para outro tubo de ensaio (aproximadamente 2 mL), sendo repetida três vezes este procedimento e ao final concentrado ao fluxo de N<sub>2</sub>, antes de se proceder a silanização.

#### **4.2.4 Silanização**

Pelo mesmo processo de reação da metilação, é realizada a silanização, no caso deste estudo como função química aos esteróis. O procedimento baseou-se na adição de 50 µL do agente silanizante bistrimetilsilil – trifluoracetamida (BSTFA) à amostra concentrada, que em seguida foi colocada em estufa a 60°C. Feito, o agente silanizante em excesso foi evaporado com ajuda de N<sub>2</sub>. Terminado o processo, adicionou-se volume apropriado de DCM para armazenamento adequado da amostra em congelador até sua análise por CG-EM.

#### **4.2.5 Injeção e condições cromatográficas**

A quantificação e identificação dos compostos foram realizadas através de um cromatógrafo a gás *Agilent Technologies 7890* acoplado a um espectrômetro de massas 5975C, equipado com um injetor automático e uma coluna capilar DB-5 com dimensões 30m X 0,25mm X 0,25µm. Para a determinação dos esteróis e ácidos graxos foram injetados 2 µL no modo *splitless*. A aquisição de

dados foi realizada em *fullscan* ( $m/z$  50-550) e a programação de temperatura configurada com a temperatura inicial de 60°C por 1 min, então 6°C/min até 300°C por 30 min.

Curvas analíticas foram construídas a partir dos padrões: androstanol, coprostanol, epi-coprostanol, coestanol, colesterol, coestanona, campesterol,  $\beta$ -sitosterol, estigmaterol e estigmastanol e de um mix contendo 37 FAMES (concentração de 0,5 a 50  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e por padronização interna ( $\alpha$ -colestano - 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

A identificação dos compostos foi realizada pela comparação com injeção de solução padrão e consulta à biblioteca de espectros de massas do próprio equipamento e a quantificação por meio de uma curva analítica via padronização interna.

Identificou-se 25 ácidos graxos (AG) na forma de metil ésteres, caracterizados pelo pico base  $m/z$  74 e 9 esteróis, caracterizados pelo pico base  $m/z$  129 ou 215 e fatores de resposta relativos ao padrão interno (5 $\alpha$ -colestano,  $m/z$  217) também foram considerados.

#### 4.3 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ ) E RAZÃO C/N

Como complementar aos lipídios é utilizado dados de  $\delta^{13}\text{C}$  e razão C/N que foram analisados em laboratórios da UENF e UFF, parceiras no Projeto AMBES.

#### 4.4 TRATAMENTOS DOS DADOS

##### 4.4.1 Quantificação dos compostos

A partir da biblioteca do espectro de massas e da curva de calibração, foram identificados os ácidos graxos e esteróis, quantificando a concentração de cada elemento. Foram trabalhados os cromatogramas a partir dos íons de pico, além do tempo de retenção e calculada a área de pico ocupada por cada composto

no cromatograma (*Targed Response*), sendo ela correspondente a integração horizontal dos picos apresentados.

De acordo com o padrão interno adicionado (5 $\alpha$ -colestano), a identificação de cada composto será proporcional à concentração do padrão interno e sua área de pico (AP).

#### 4.4.2 Cálculo de Razão Terrestre Aquática (RTA)

Como formas de avaliar a contribuição terrestre/aquática da matéria orgânica, utiliza-se da Razão Terrestre Aquática (RTA) para os ácidos baseados na equação a seguir (Eq. 2):

$$RTA_{AG} = ((C_{24} + C_{26} + C_{28}) / (C_{12} + C_{14} + C_{16})) \quad (\text{Eq. 2})$$

(PETERS *et al.*, 2005)

#### 4.4.3 Análises Multivariadas

Para melhor avaliação dos resultados, realizou-se análise de correlações entre os índices calculados, dados de concentrações totais das classes lipídicas e individuais dos compostos, além dos dados de granulometria.

O método utilizado para correlação foi o teste de Spearman's Rho ( $\rho$ ) que é uma medida de correlação não paramétrica, que analisa as correlações significativas ( $\rho < 0,05$ ) positivas ( $0 > \rho > 1$ ) e negativas ( $-1 > \rho > 0$ ) entre as variáveis, realizadas através do software Statistica.

Quanto mais próximo o valor encontrado estiver dos extremos, maior será a associação entre as variáveis. O sinal negativo da correlação significa que as variáveis variam em sentido contrário, isto é, as categorias mais elevadas de uma variável estão associadas a categorias mais baixas da outra variável, e o sinal positivo significa que as variáveis obtiveram valores oscilando para um mesmo sentido, ou seja, se uma aumenta a outra responderá da mesma forma.

#### **4.4.4 Análise de Variância**

Para teste de variância dos resultados encontrados, realizou-se o teste de normalidade ao qual se constatou resultados não normais. Assim sendo, aplicou-se posteriormente no *software* Statistica a análise não paramétrica de *Kruskal-Wallis* (teste H) para grupos múltiplos independentes, com nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS GRAXOS.

Em razão do tamanho da cadeia carbônica e grau de saturação, os AG são agrupados em ácidos de cadeia curta - SCFAs (*short chain fatty acids*,  $C < 22$ ), ácidos de cadeia longa - LCFAs (*long chain fatty acids*,  $C > 22$ ), ácidos graxos saturados - SFAs (*saturated fatty acids*), ácidos graxos monoinsaturados - MUFAs (*monounsaturated fatty acids*) e ácidos graxos poli-insaturados - PUFA (*polyunsaturated fatty acids*). Tais classificações e seus principais representantes e fontes características estão na Tabela 1 e suas concentrações por pontos amostrais representadas em Anexo, Tabelas A1 a A4.

**Tabela 1:** Classificação dos ácidos graxos de acordo com tamanho e saturação da cadeia carbônica, seus principais representantes encontrados para MRD e MPL e suas respectivas fontes. Os grupos de fitoplâncton estão baseados nos dados da região de Dias Jr. *et al.* (2015).

Grupo	Principais representantes encontrados	Fontes Características
SCFA	14, 15, 16, 18	Produção autóctone, produtores aquáticos, bactérias.
LCFA	22, 24	Plantas superiores e algas marinhas
SFA	16, 18	Clorófitas
MUFA	16:1, 18:1	Diatomáceas, Coccolitoforídeos, Cianofícias, Zooplâncton
PUFA	18:2, 20:2	MO lábil e algas

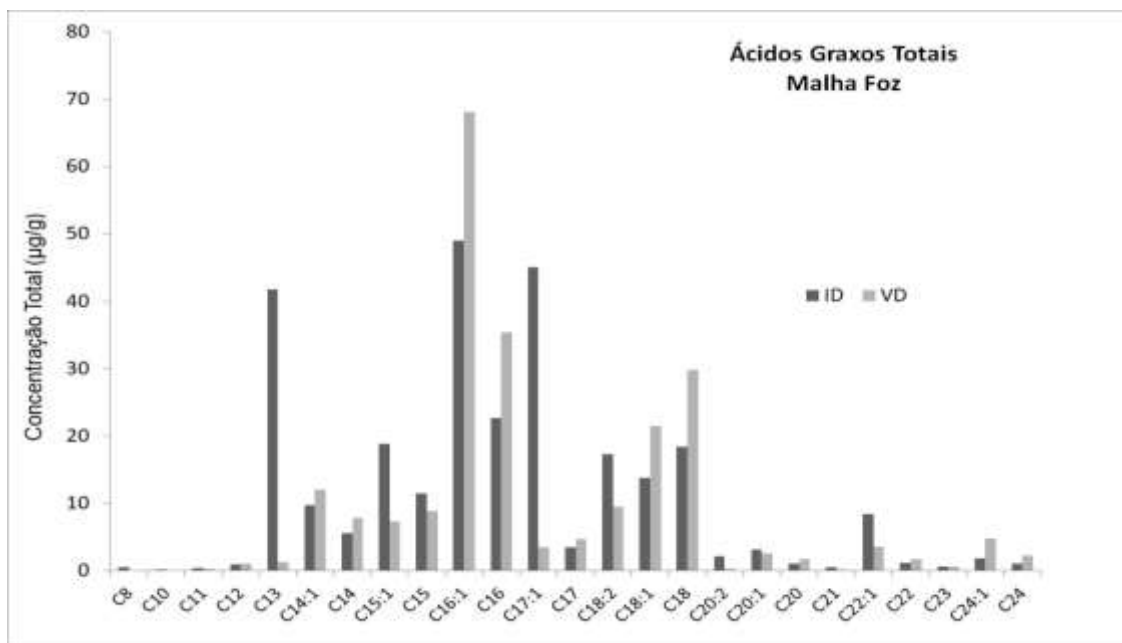
Bordovskiy (1964); Volkman (1986); Mourente *et al.* (1990); Bourbonnier & Mayers (1996); Pond *et al.* (1998); Volkman (1998); Sahu *et al.* (2013); Killips & Killips (2005); Tolosa *et al.* (2013); Dias Jr. *et al.* (2013); Demirel (2016).

Além do grau de saturação, a razão sobre os compostos de origem terrestres e aquáticos é outra forma de indicar fontes de MO (Bourbonniere & Mayers, 1996; Peters *et al.*, 2005). Razões Terrestres Aquáticas (RTAs) superiores a 1 indicam predominância de MO terrestre, enquanto que valores inferiores a 1 indicam predominância aquática (Bourbonniere & Mayers, 1996; Peters *et al.*, 2005). Os valores de RTA aplicados aos ácidos graxos, calculados através da fórmula de Peters *et al.* (2005), se encontram com máximo de 0,16, indicando uma fonte predominantemente marinha, onde a razão é inferior a 1 (Tabelas A1 a A4, vide Anexos).

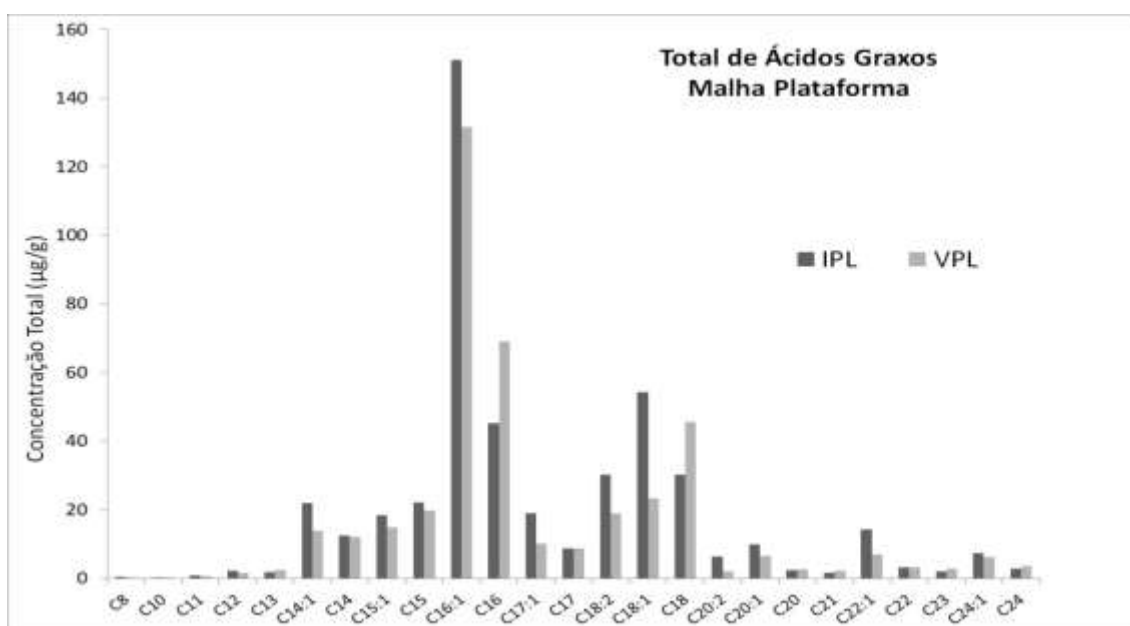
Os principais AG e suas concentrações totais são apresentadas através das Figuras 4 e 5. Os compostos de maior representatividade foram o 16:1 (concentração média e desvio padrão médio:  $2,65 \pm 3,38 \mu\text{g.g}^{-1}$  para ID ;  $3,40 \pm 4,08 \mu\text{g.g}^{-1}$  para VD,  $5,42 \pm 4,96$  para VPL e  $6,97 \pm 9,69 \mu\text{g.g}^{-1}$  para IPL), o 16:0 ( $1,19 \pm 1,10 \mu\text{g.g}^{-1}$  em ID ;  $1,77 \pm 1,88$  em VD;  $2,80 \pm 2,40 \mu\text{g.g}^{-1}$  para VPL e  $2,06 \pm 2,39 \mu\text{g.g}^{-1}$  para IPL) e o 18:1 ( $0,72 \pm 0,66 \mu\text{g.g}^{-1}$  para ID ;  $1,07 \pm 1,05 \mu\text{g.g}^{-1}$  para VD ;  $1,01 \pm 0,84$  em VPL e  $2,8 \pm 3,19 \mu\text{g.g}^{-1}$  em IPL).

Excepcionalmente durante a campanha ID o 13:0 apresentou valores significativos, sendo 15% dos AG totais ( $2,09 \pm 5,07 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), componente de grande representatividade durante tal campanha no grupo dos SFAs.

Além destes, dentro do grupo dos PUFA's vem o 18:2 com  $0,88 \pm 0,99 \mu\text{g.g}^{-1}$  em ID /  $0,47 \pm 0,47 \mu\text{g.g}^{-1}$  em VD e  $0,79 \pm 1,19 \mu\text{g.g}^{-1}$  para VPL /  $1,19 \pm 1,43 \mu\text{g.g}^{-1}$  para IPL.



**Figura 4:** Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, campanhas de inverno (ID) e verão (VD). Projeto Ambes.



**Figura 5:** Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha Plataforma, campanhas de inverno (IPL) e verão (VPL). Projeto Ambes.

Tais compostos citados possuem como principais fontes marinhas os organismos fitoplanctônicos e/ou zooplanctônicos (Volkman, 1986; Volkman *et al.*, 1998, Canuel, 2001). No entanto podem ocorrer biomarcadores ambíguos,

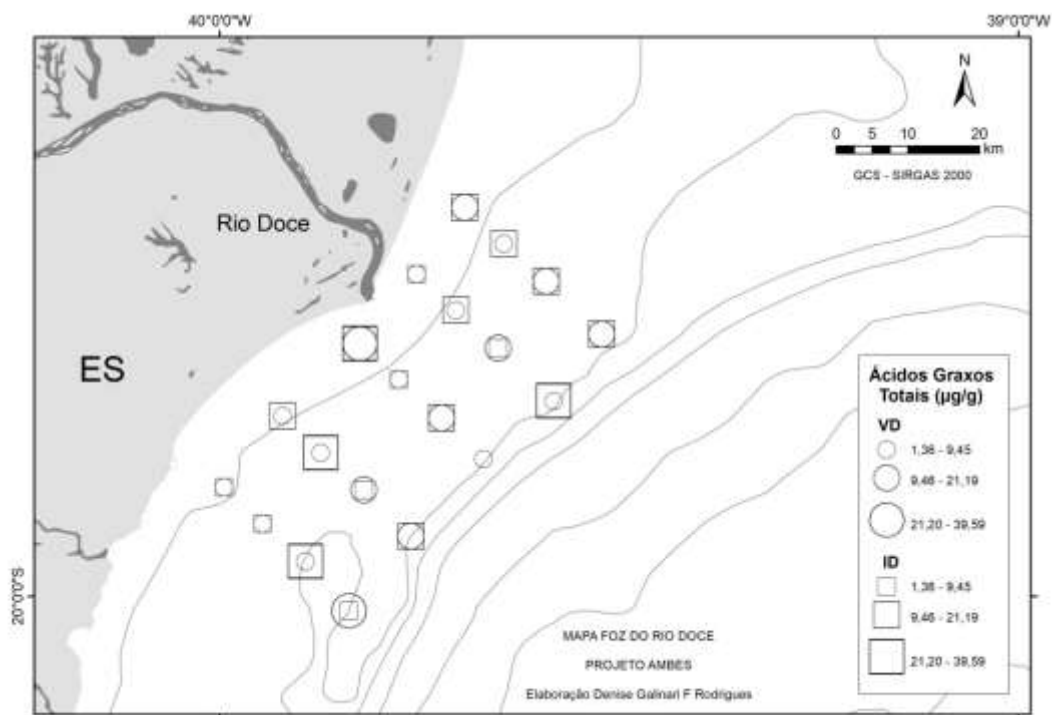


como o 16:0 (ácido palmítico), proveniente de diatomáceas (Volkman, 1986; Bordovskiy, 1964), zooplâncton (Lee *et al.*, 1971), bactérias (Volkman *et al.*, 1998) ou ainda como indicativo de aporte terrestre devido sua presença em mangues (Volkman *et al.*, 1998; Meziane, Tsuchiya, 2000) e macroalgas (Meziane e Tsuchiya, 2000). Em Meziane e Tsuchiya (2000) é descrito o 18:2 como componente também em macroalgas verdes.

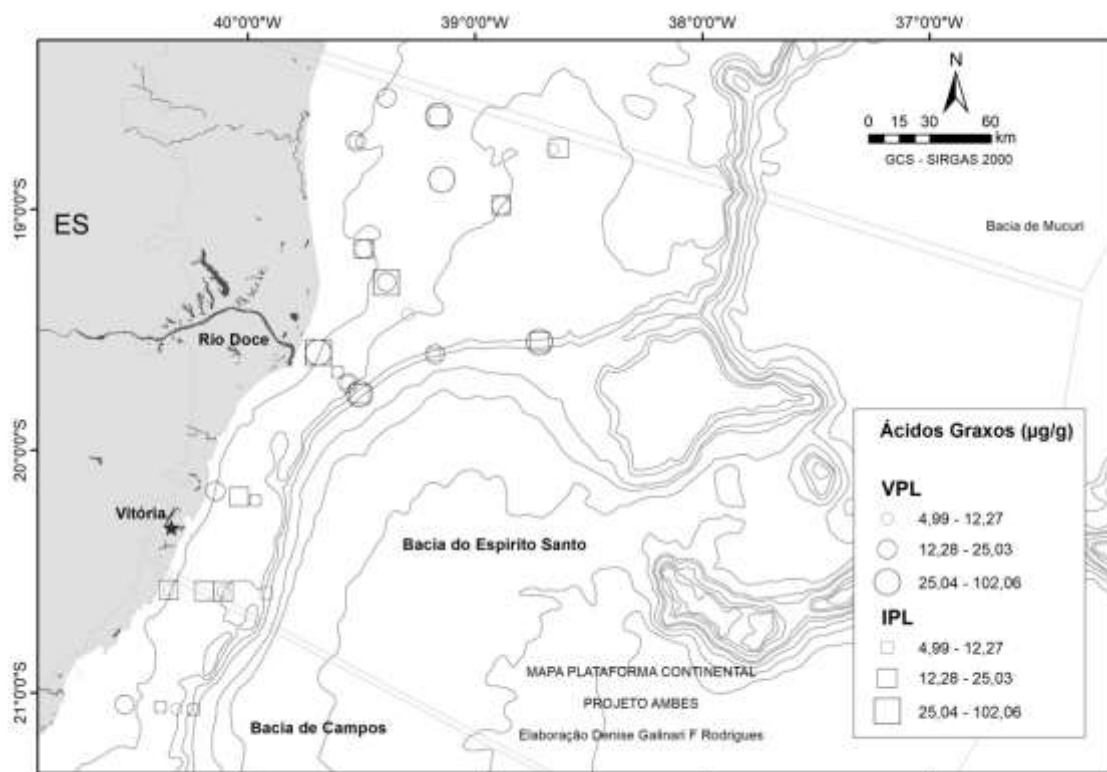
Estes compostos são comumente encontrados em alguns trabalhos envolvendo a MO marinha. Sedimentos superficiais amostrados na costa da Tasmânia, Austrália, apresentaram o 16:0 e 16:1, típicos também de diatomáceas, como principais representantes do grupo AG (Volkman, 2006). Oliveira *et al.* (2013) e Carreira *et al.* (2015), em estudos da plataforma sudeste brasileira, sendo o primeiro para região com ressurgência e o segundo para plataforma continental adjacente a um rio deltaico (Rio Paraíba do Sul – RJ), caracterizam a MO autóctone como principal fonte através dos AG característicos.

Como forma de interpretação e visualização pontual das variações das concentrações totais para as estações inverno/verão, os valores das calculados para AG e esteróis em ambas as campanhas foram plotados em mapas (Figuras 6 e 7).

É descrita como principal fonte da MO da área do presente estudo a produtividade primária, seja através de macroalgas, fitoplâncton ou ainda os invertebrados marinhos como o zooplâncton. Ambos pertencentes a uma cadeia trófica dependente dos nutrientes presentes na zona eufótica. Hama & Handa (1992) reconhecem os nutrientes como principais elementos limitantes modificadores do estado fisiológico de microalgas, fatores estes que refletem na composição da cadeia carbônica dos AG, como o C<sub>16:1</sub> e o C<sub>18:1</sub>.



**Figura 6:** Mapas das concentrações ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos ácidos graxos na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VD) e inverno (ID).

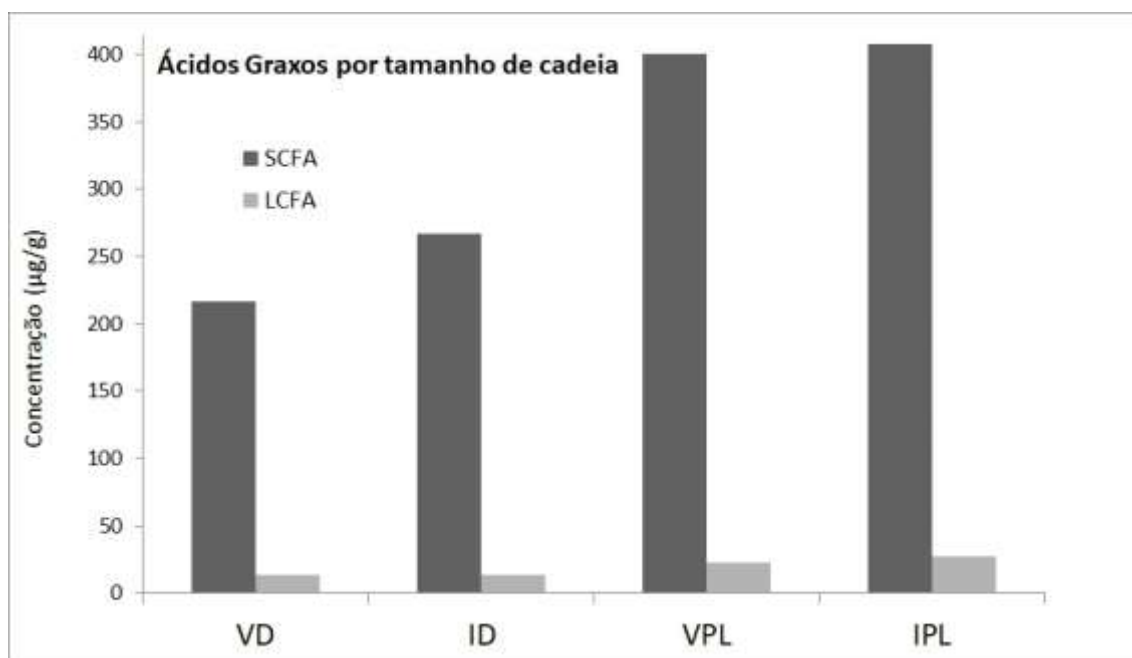


**Figura 7:** Mapas das concentrações ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos Ácidos Graxos na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VPL) e inverno (IPL) para malha Plataforma.

Observando escalas dos mapas e médias e desvios padrões, as concentrações de inverno e verão não têm variações significativas.

É importante mencionar que durante o ID (Inverno Malha Amostral Rio Doce) obteve-se de AG total  $279,67 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 19$ , média dos compostos e desvio padrão médio:  $14,71 \pm 10,60 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) contra VD (Verão Malha Amostral Rio Doce) com  $229,73 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 20$ ,  $11,48 \pm 10,55 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e durante o IPL (Inverno Malha Amostral Plataforma) obteve-se  $435,56 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 20$ ,  $14,72 \pm 10,60 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) contra VPL (Verão Malha Amostral Plataforma) com  $424 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 25$ ,  $16,96 \pm 12,56 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

A distribuição de AG apresentou predominância dos SCFAs em ambas as malhas e estações (Figura 8), indicando que a principal fonte de MO é autóctone, ie. de produtividade primária. O grupo de maior representatividade, de acordo com as saturações, foi o dos MUFAs com um total de  $150,16 \mu\text{g.g}^{-1}$  (média dos compostos:  $7,89 \pm 5,15 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para ID e  $123,64 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $6,18 \pm 5,92 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) em VD,  $221,09 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $8,84 \pm 5,69 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para VPL e  $281,72 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $14,09 \pm 17,75 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para IPL.



**Figura 8:** Concentração total ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos por tamanho de cadeia carbônica.

O segundo grupo mais abundante foi o dos SFAs com total de  $109,46 \mu\text{g.g}^{-1}$  (média dos compostos:  $5,74 \pm 6,71 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) em ID e  $96 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $4,80 \pm 4,48 \mu\text{g.g}^{-1}$ )

<sup>1</sup>) para VD,  $180,6 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $7,22 \pm 7,25 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para VPL e  $125,32 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $6,27 \pm 7,16 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) em IPL (Figs. 9-12).

Por fim, o grupo de menor concentração foram os PUFA, contendo somente dois compostos identificados,  $\text{C}_{18:2}$  e  $\text{C}_{20:2}$ . Estes apresentam um total de  $19,53 \mu\text{g.g}^{-1}$  (média de:  $1,0 \pm 0,99 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para ID e  $9,88 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $0,49 \pm 0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para VD,  $22,3 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $0,89 \pm 1,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para VPL e  $28,52 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $1,43 \pm 1,84 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para IPL (Figs. 9-12).

Em relação a sazonalidade, amostras coletadas durante o inverno apresentaram uma maior concentração de MUFAs, SFAs e PUFA na Foz do Rio Doce. Na Plataforma SFAs e PUFA foram mais abundantes no verão, enquanto os MUFAs foram ao inverno. Em Petrobras (2015) é descrito valores de hidrocarbonetos superiores durante o inverno na mesma região.

Algumas exceções para o padrão MUFA > SFA > PUFA na Malha Rio Doce (MRD) ocorreram nos pontos FOZ 7, 11 e 18 no VD e FOZ 3, 7 e 11 no ID, quando os SFAs foram mais abundantes. Nota-se a repetição dos pontos FOZ 7 e FOZ 11, com concentrações significativamente superiores durante o inverno. Sendo que os pontos 3, 7 e 11 estão imediatamente ao sul da Foz.

Durante o verão as amostras ao sul (3, 5 e 16) e mais distantes da Foz (11 ao 20) tiveram uma concentração maior de lipídeos, principalmente de MUFAS (Figura 9). Durante o inverno, o padrão ao sul se mantém com altas concentrações nas amostras 3, 7 e 11, com concentrações mais altas de SFA. Os pontos 10 e 20, ao norte e mais distantes, também apresentam uma concentração alta de lipídeos, mas com uma predominância dos MUFAs.

Como esperado, o Rio Doce influencia na composição da MO da foz. Há uma predominância de MUFAs em todo o ano e na maior parte das amostras. Este padrão é quebrado nas estações mais ao sul, principalmente no inverno, onde a concentração relativa dos SFAs aumenta. Isto mostra que há uma predominância de Diatomáceas, Coccolitoforídeos, Cianofícias no verão. Já no inverno (indicado pelos MUFAS, Tabela 1, fitoplânctons caracterizados em Dias Jr *et al.* 2015), com uma maior influência de clorofitas (indicado pelos SFA,

Tabela 1; fitoplânctons caracterizados em Dias Jr. *et al.* (2015) nas estações ao sul, principalmente no inverno.

Dias Jr. *et al* (2015) mostraram que na região próxima a foz do rio Doce há uma maior densidade numérica de fitoplâncton no inverno justificando a maior quantidade de MUFAs em toda região neste período. Interessante é que durante o inverno têm-se temperaturas mais amenas e entrada de frentes frias com ventos fortes que propiciam trocas de temperatura entre os sistemas oceano/atmosfera, fazendo com que a termoclina diminua, gerando uma maior camada de mistura (Aguiar *et al.*, 2014; Paloczy, 2016). Figueiredo *et al.* (2016) afirma que durante o inverno os processos de mistura da coluna d'água são mais intensos, ressuspensando e disponibilizando nutrientes do fundo para a zona fótica, com maior disponibilidade de nutrientes próximos à taxa de *Redfield*, principalmente na subsuperfície.

Durante o verão, a ação do Vórtice de Vitória descrito em Gaeta *et al.* (1999), Costa (2007) e Paloczy (2016) é a principal forçante física responsável na advecção de massas de água mais frias, e consequentemente de nutrientes de fundo, enriquecendo a coluna d'água estratificada durante esta estação mais quente (ascensão da ACAS sobre a AT).

Dentre os nutrientes, o silício é limitante no verão quando a razão Nitrogênio Inorgânico Dissolvido/ Silício Inorgânico Dissolvido (NID/SID) é cerca de 500 vezes maior do que aquela observada no inverno (Petrobras, 2015). Além da remobilização do fundo disponibilizando mais Si para a coluna d'água no inverno, há também uma maior disponibilização de NID durante o verão devido a uma forte carga de esgoto doméstico que chega a foz do rio e a plataforma através das chuvas (Petrobras, 2015).

Os resultados de nutrientes estão de acordo com os de fitoplâncton, que justificam os resultados dos AGs, refletindo as maiores abundâncias de MUFA proveniente de diatomáceas, cianofícias e cocolitoforídeos, que são ricos destes compostos (Mourente, 1990; Pond, 1998; Demirel 2016). Dias Jr. *et al.* (2015) também mostraram para o ponto mais próximo a Foz, que durante o verão a quantidade de nanoclorófitas aumenta. Este fitoplâncton possui pouca

quantidade de MUFAs e uma maior quantidade relativa de SFAs (Johns *et al.*, 1979); o que justifica a maior abundância dos saturados em alguns pontos como em Foz 07, 11 e 18 durante o VRD e Foz 1, 3, 7 e 11 em IPL ou ainda em D01, F02 e G02 em VPL e C02 em IPL. No entanto, os pontos com maior quantidade de SFAs foram encontrados no inverno em pontos ao sul da foz, onde poderia haver uma maior influência do rio na véspera da coleta, dependentes de condições meteoceanográficas e vazão fluvial (Pedruzzi, 2011; Oliveira *et al.*, 2012).

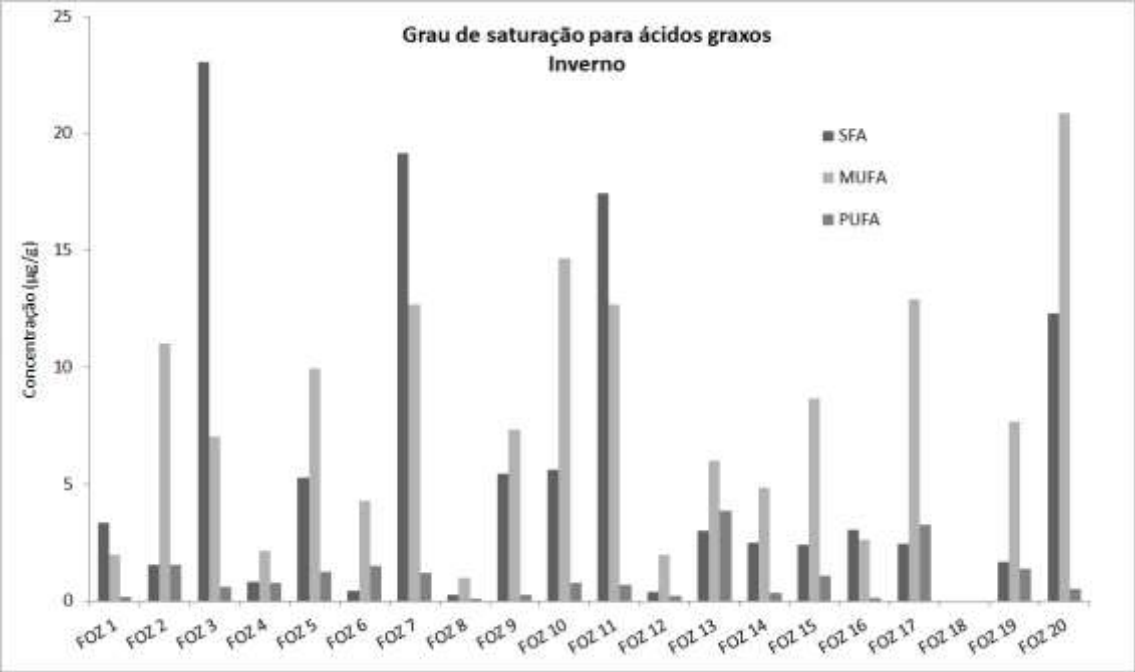


**Figura 9:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para VD.

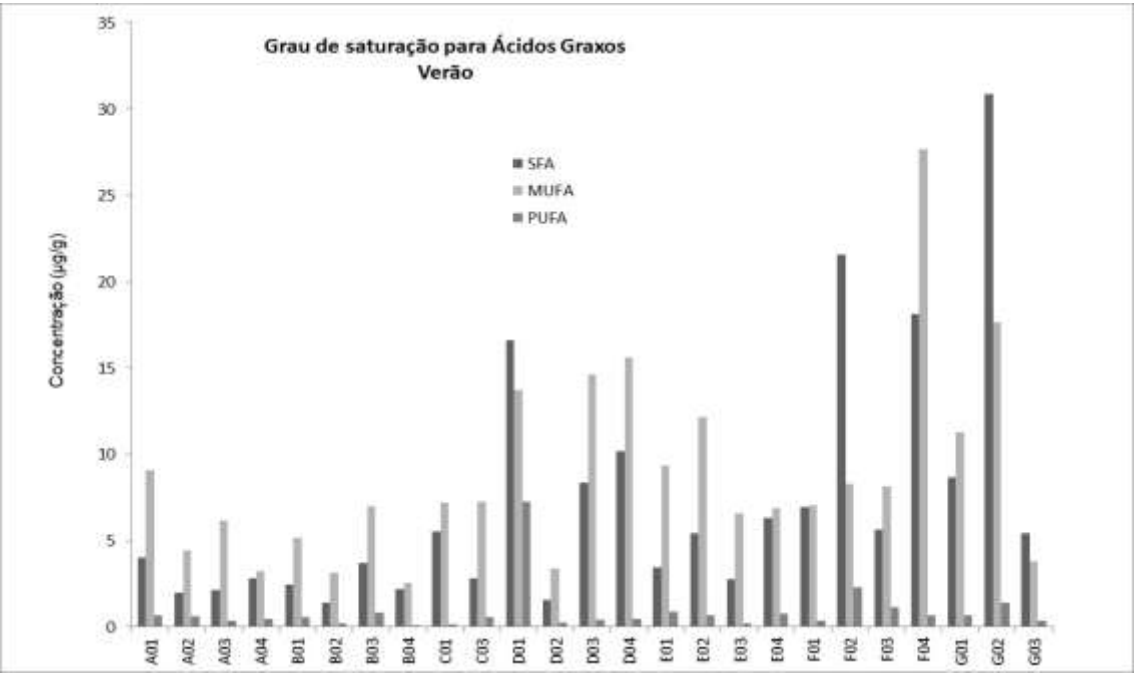
Ácidos de cadeia linear (saturados) geralmente são os lipídios mais abundantes em ambientes marinhos, na coluna d'água junto ao material em suspensão e em depósitos recentes devido à fonte fitoplânctônica (Volkman *et al.*, 1989; Killops; Killops, 2005)

Contudo, o padrão de distribuição MUFAs > SFAs > PUFAs foi encontrado em todos os pontos da Malha Plataforma (MPL) com exceção de D01, F02 e G02 para VPL e C02 para IPL (Figs 10 e 11). O principal elemento responsável por

essa configuração de concentração, tanto para MRD e MPL é o 16:1, justamente o ácido mais abundante em diatomáceas, cianofícias e coccolitoforídeos, algas encontradas na região por Dia Jr. *et al.* (2015).

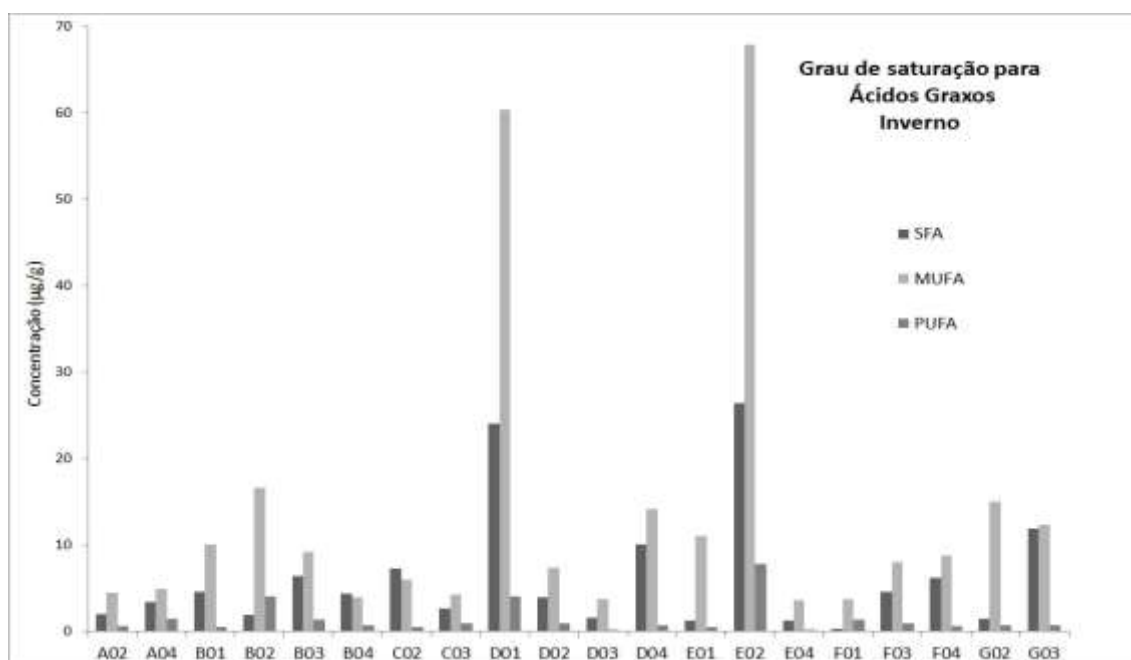


**Figura 10:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para ID.



**Figura 11:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para VPL.

Middelburg (1989) observou frações lábeis serem consumida primeiramente em seus testes, seguida pela forma mais reativa de MO, e assim suscetivelmente, controladas pelas atividades decompositoras do sedimento. Assim sendo, os ácidos do grupo PUFA são classificados como indicativos de depósitos recentes de MO (“fresh” MO), mesmo que geralmente em pequenas frações (Carreira *et al.*, 2015) provavelmente devido a alta taxa de fluxo de carbono proveniente da produtividade primária, uma vez que estes são altamente degradados na coluna d’água (Tolosa *et al.*, 2013). Tal grupo tem maior representatividade em algas do que plantas superiores (Killops & Killops, 2005). Os PUFA foram encontrados em pouca quantidade em todas as amostras indicando um alto grau de remineralização na região. Compostos de cadeia curta e insaturados sofrem diagênese mais facilmente do que cadeias longas e saturadas (Canuel e Martens, 1996). No entanto, estudos apontam que tal degradação também é dependente do tipo de substrato, dinâmica e biota característica do ambiente (Canuel e Martens, 1996).



**Figura 12:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos para malha foz, classificados em saturação de cadeia para IPL.

Acrescentando-se que, apesar de se tratar de um sistema oligotrófico (Heileman, 2008) as margens continentais quando próximas de desembocaduras fluviais, como o caso da BES com o Rio Doce, se tornam



regiões de alta dinâmica onde grande parte do material proveniente dos rios é depositada (Kim *et al.*, 2009).

Nota-se nos mapas para MRD que o ponto FOZ 03, mais próximo da desembocadura do sistema fluvial tem valores dentro da maior escala, em ambos os biomarcadores. De acordo com Bastos *et al.* (2015) a granulometria pertencente a batimetria deste ponto amostral é predominantemente de lama terrígena. Na granulometria, este foi o único ponto com maior porcentagem de finos. Ainda nesta análise, seguindo a correlação de Spearman, sedimentos de baixa granulometria respondem significativamente positivos aos AG.

Segundo os mesmos autores, Bastos *et al.* (2015), a partir da batimetria de 25 m a plataforma continental adjacente à Foz do Rio Doce é composta por areias terrígenas, enquanto a parte sul da plataforma da BES é composta por areias e cascalhos carbonáticos. Tais dados são condizentes com a granulometria fornecida para o presente trabalho e com a correlação de Spearman, aos quais maiores granulometrias possuem correlações significativas negativas com a MO e os lipídios em geral.

Pela análise de variação por *Kruskal-Wallis* comparam-se verão *versus* inverno e transectos, a fim de testar variações na distribuição das concentrações encontradas. Usado com significância de 95% em que os dados possuem função de distribuição igual quando a hipótese encontrada for nula e distribuições distintas quando hipótese não nula. Como resultado os AGs, obtiveram-se nulos em ambos os transectos e estações, concluindo assim que apesar das diferentes concentrações, se distribuem de forma aproximadamente equivalente pelas diferentes situações.

## 5.2 CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS.

Tais compostos e fontes características estão em Tabela 2.

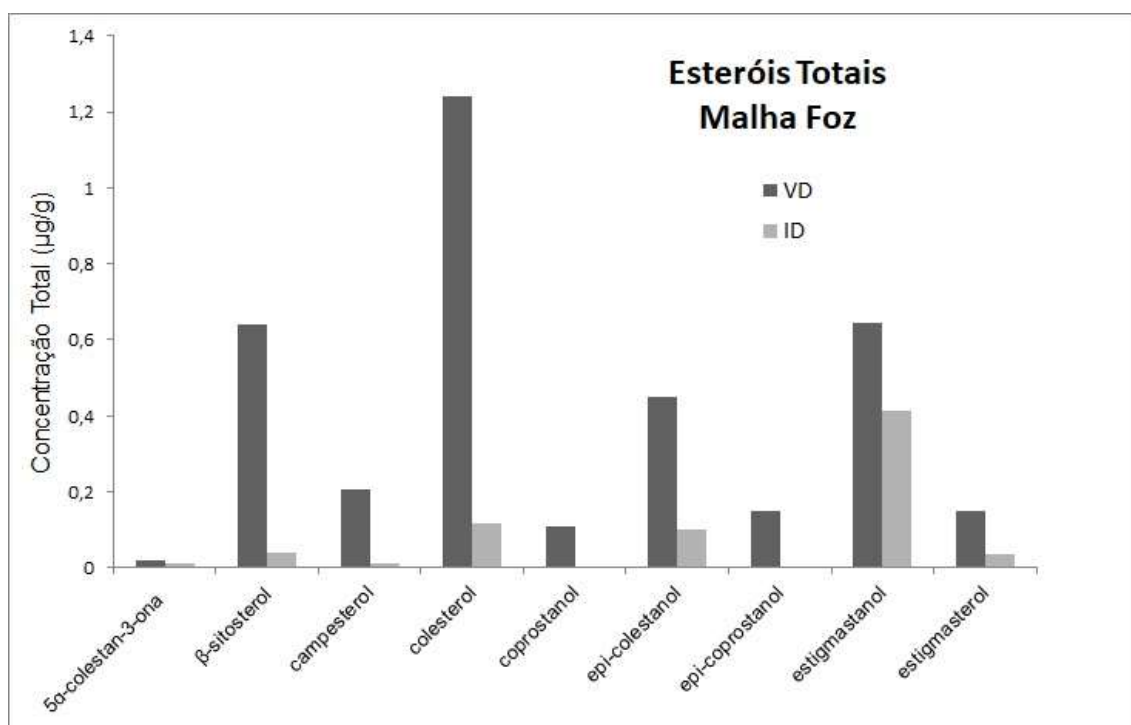
Os principais esteróis encontrados foram o colesterol ( $27\Delta^5$ ), o estigmasterol ( $29\Delta^{5,22}$ ) e o  $\beta$ -sitosterol ( $3\beta-29\Delta^5$ ) em ambas as malhas, bem como o estigmastanol ( $29\Delta^{22}$ ) para MPL.

**Tabela 2:** Compostos do grupo esteróis identificados no presente trabalho e suas respectivas fontes.

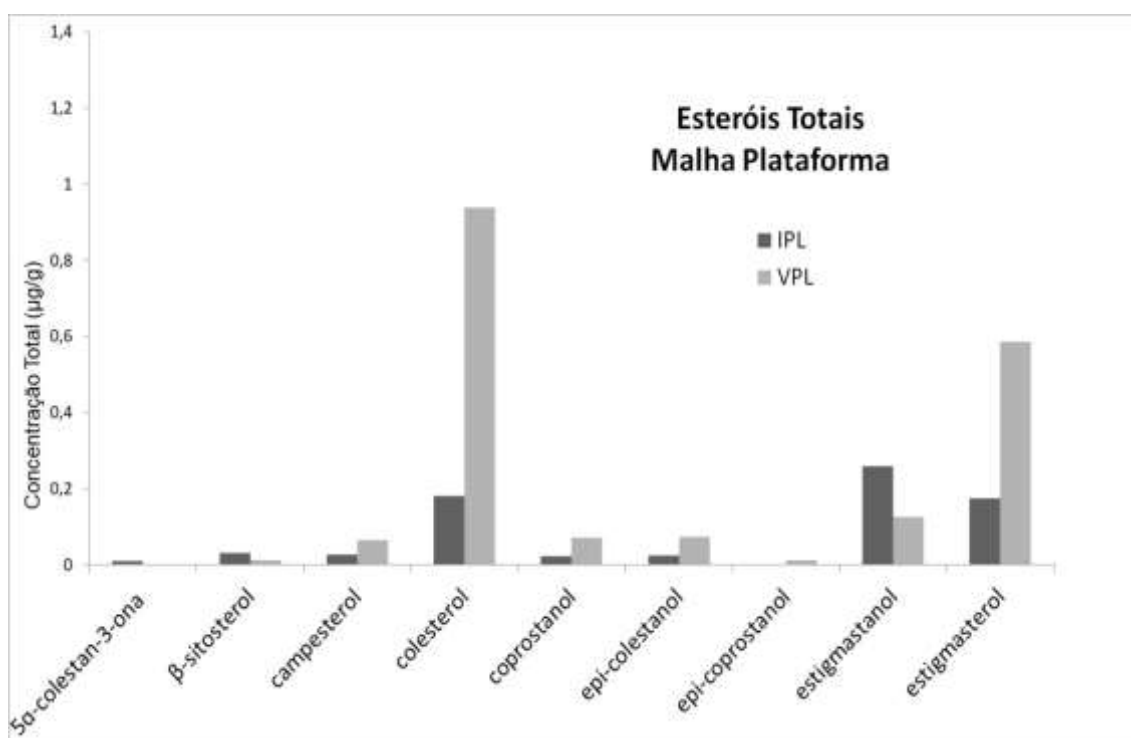
Nome Usual	Nomenclatura	Fonte
Colestanona	5 $\alpha$ -coleston-3-ona	Esgoto degradado, ambiente óxico, fezes de mamíferos, Ambiente eutrofizado
Coprostanol / Epicoprostanol	5 $\beta-27\Delta^0$ / 3 $\alpha,5\beta-27\Delta^0$ 5 $\beta$ -coleston-3 $\beta$ -ol	
Epicolestanol	3 $\alpha-27\Delta^0$ / 5 $\alpha$ -coleston-3 $\alpha$ -ol	
Colesterol	27 $\Delta^5$ / 5 $\beta$ -coleston-3 $\beta$ -ol	Fitoplâncton, zooplâncton.
Campesterol	28 $\Delta^5$ / 5-colesten-24-metil-3 $\beta$ -ol	Plantas vasculares, algas, diatomáceas e clorofíceas.
Estigmasterol	29 $\Delta^{5,22}$ / 5,22-colestadien-24-etil-3 $\beta$ -ol	
Estigmastanol	29 $\Delta^{22}$ / 22-colestadien-24-etil-3 $\beta$ -ol	
$\beta$ -sitosterol	3 $\beta-29\Delta^5$ / 5-coleston-24etil- 3 $\beta$ -ol	

Volkman (1986); Grimalt et al. (1990); Volkman et al. (1998); Hudson *et al.* (2001) Tolosa et al. (2003).

As concentrações totais são apresentadas nas Figuras 13 e 14.



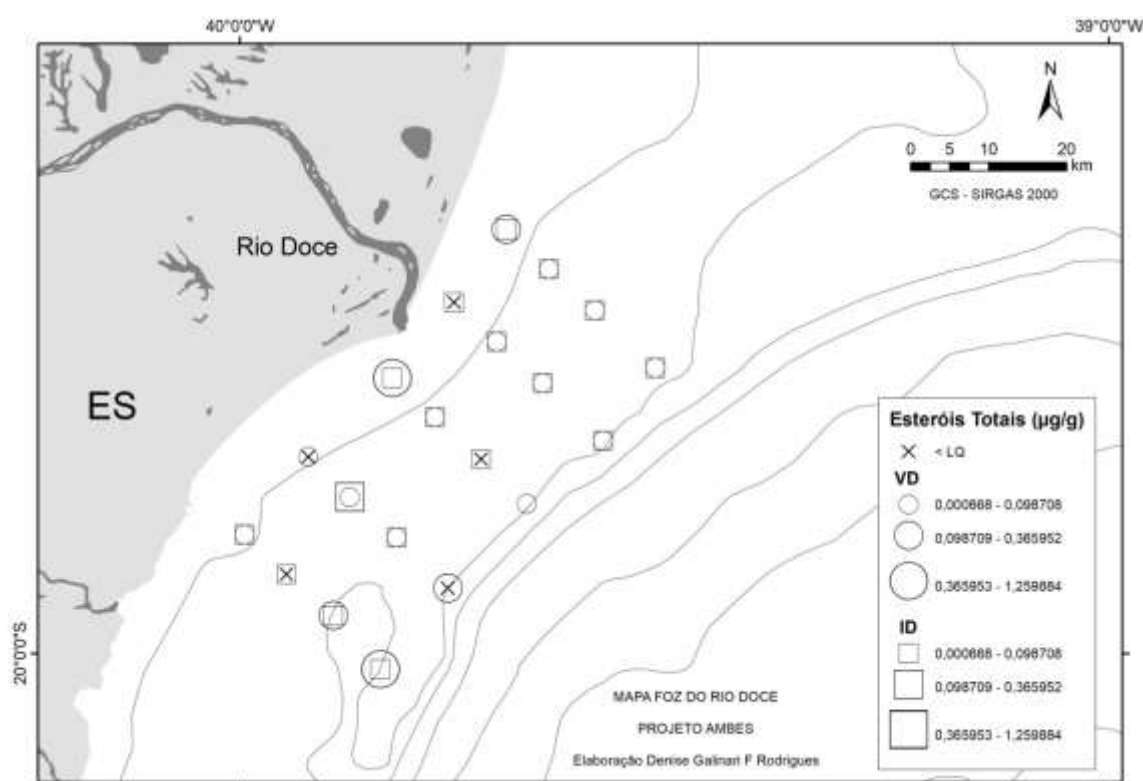
**Figura 13:** Concentração total ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de Esteróis para malha foz, campanhas de inverno (ID) e verão (VD).



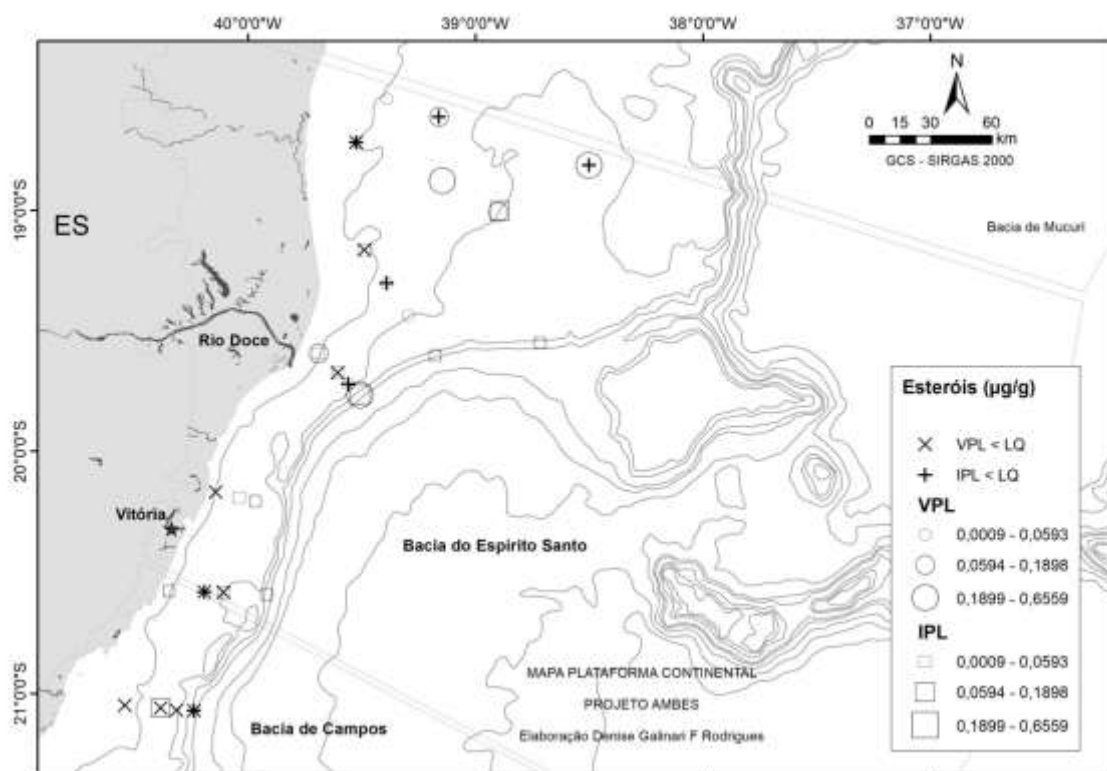
**Figura 14:** Concentração total ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de Esteróis para malha plataforma, campanhas de inverno (IPL) e verão (VPL).

Os esteróis observados foram mais abundantes no verão do que no inverno, um comportamento contrário ao encontrado para os AGs. A concentração dos esteróis foi relativamente mais baixa quando comparado aos AGs, com a concentração total de  $3,61 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 19$ , concentração média e desvio padrão:  $0,21 \pm 0,37 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) durante o VD e  $0,82 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 20$ ,  $0,05 \pm 0,04 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) durante o ID, sendo o colesterol mais abundante seguido do  $\beta$ -sitosterol e estigmastanol (Figura 12). As concentrações totais para MPL foram de  $1,88 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 25$ ,  $0,12 \pm 0,19 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) para VPL enquanto IPL obteve  $0,71 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $n = 20$ ,  $0,05 \pm 0,054 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) resultantes principalmente da presença dos compostos colesterol, estigmasterol e estigmastanol.

Para comparativo de concentrações por ponto amostral, foram construídos mapas, vide diferença em escalas (Figs. 15-16).



**Figura 15:** Mapas das concentrações ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos Esteróis na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VD) e inverno (ID).



**Figura 16:** Mapas das concentrações ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dos compostos lipídicos Esteróis na fração biodisponível dos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos durante os períodos de verão (VPL) e inverno (IPL), malha amostral Plataforma.

Com maior representatividade o colesterol é dito presente principalmente em zooplâncton (Harvey *et al.*, 1987; Volkman, 1986; Carreira *et al.*, 2009) e fezes de mamíferos e o estigmasterol proveniente de fontes terrestres (Volkman, 1986).

Já para MPL ao invés do colesterol, o composto de destaque durante o VPL foi o estigmastanol, mesmo que em concentração pequena, representante de fontes terrestres e/ou marinhas (Volkman, 1986).

Uma classe de esterol utilizado para indicação de poluição antrópica é o coprostanol (Volkman, 1986; Carreira *et al.*, 2015; Lehrback *et al.*, 2016) que, quando encontrado em águas mais profundas distantes do continente, indicam poluição significativa por esgoto (Nichols *et al.*, 1993). Apesar de este ter sido identificado, encontra-se em baixa concentração, indicando um pequeno aporte de esgoto na região.

De acordo com Azevedo (2003) esteróis em formas de hidrogenação  $5\beta$  são resultados de ambientes anóxicos, observando tal tendência para esta amostragem. No entanto, é importante ressaltar que uma possível fonte marinha de  $5\alpha$  não pode ser descartada, uma vez que são representadas por grupos de dinoflagelados (Volkman et al., 1998).

A partir da hidrogenação também seria possível calcular índices de oxidação/redução, utilizados em Grimalt *et al.*, (1990), Carreira *et al.* (2001). Pela razão  $[5\beta / (5\beta + 5\alpha)]$ . O uso desta razão para o coprostanol ( $5\beta$ -colestano- $3\beta$ -ol) serve para monitorar poluição por efluentes domésticos em ambientes aquáticos (Carreira *et al.*, 2001), e também produto da redução do colesterol, durante o trato intestinal, em animais superiores (Grimalt *et al.*, 1990).

Contudo, tal razão não foi possível no presente trabalho por falta dos compostos necessários  $5\alpha$ . Tal baixo índice indica que nem a entrada de MO algal nem o seu retrabalhamento bacteriano contribuem com quantidades consideráveis de estanois para o ambiente (Hudson *et al.*, 2001).

Os sedimentos são compostos por diversas frações de MO, não somente os lipídios, cada uma com distinta susceptibilidade à degradação. Alguns estudos como o de Berner (2003) dizem que a degradação ocorre de forma independente entre as frações. Middelburg (1989) observou a fração lábil ser consumida primeiramente, seguida pela forma mais reativa de MO, e assim suscetivelmente, controladas pelas atividades decompositoras do sedimento.

Além disso, os AGs são os maiores representantes dentro dos biomarcadores lipídicos. Assim sendo, trabalhos como Oliveira *et al.* (2013), Carreira *et al.* (2015) em regiões de plataforma ou até mesmo estuarinas como em Lehrback *et al.* (2016) os esteróis possuem menor representatividade. O interessante é que os esteróis indicam aporte continental através dos marcadores terrígenos (estigmasterol e estigmastanol) na região, mesmo que em pequenas concentrações, em contraste dos indicadores da mesma fonte dos ácidos graxos (os de cadeia longa  $> C_{24}$ ). Isto pode ser do fato que os esteróis são muito resistentes à degradação (Martins *et al.*, 2008)

### 5.3 DADOS ISOTÓPICOS E RAZÃO MOLAR C/N.

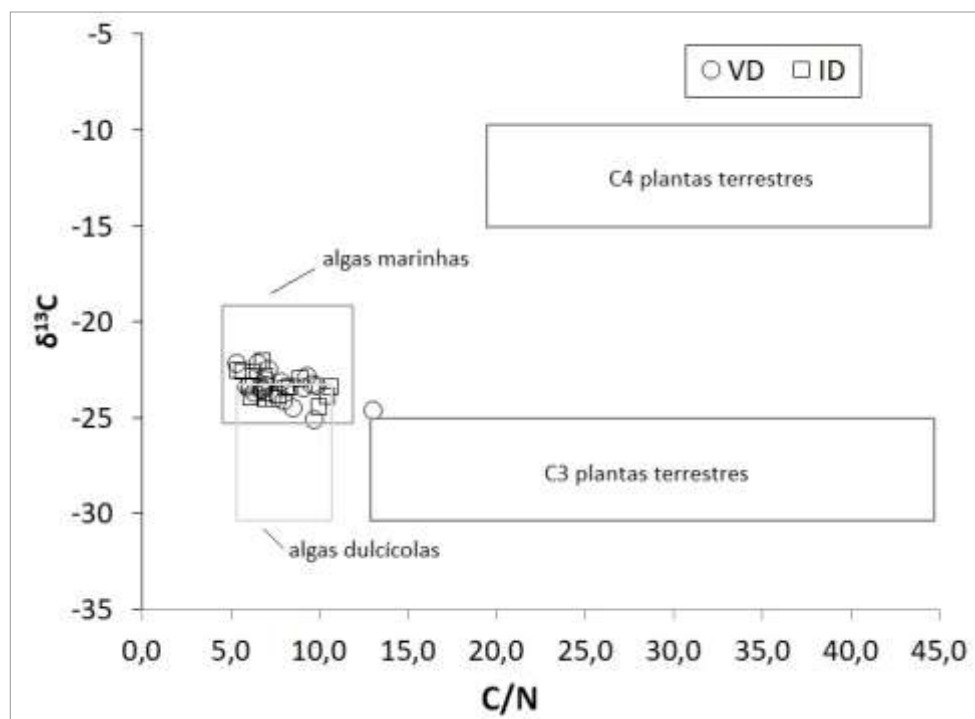
Os valores da razão molar C/N entre 1 e 10 são indicativos de fontes de MO de fitoplâncton e zooplâncton, enquanto que valores superiores a 20 são indicativos de plantas superiores (Meyers, 1997). Tanto para a campanha de verão quanto de inverno, os valores de C/N se mantiveram abaixo de 10, com exceção no ponto D01 na campanha de inverno com 10,86 em MPL. Essa configuração corrobora os resultados encontrados para os AG e esteróis, reforçando a indicação de fonte autóctone como principal fornecedor de MO para os sedimentos das regiões estudadas. Para MRD os dados são apresentados na Figura 17 e MPL em Figura 18.

Os resultados de isótopos de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -22‰ e -25‰ indicam predominância de fonte autóctone e -22‰ a -16‰ são descritas fontes de algas marinhas e carbono orgânico particulado (POC) (Lamb *et al.*, 2006).

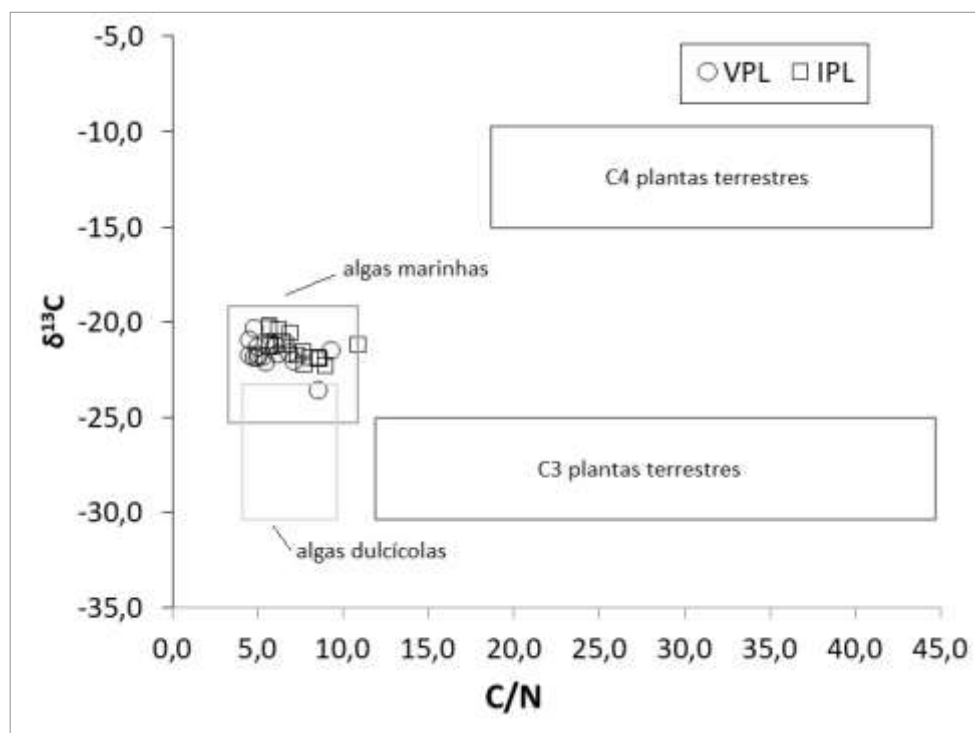
Meyers (1994) descreve a relação C/N com  $\delta^{13}\text{C}$ , onde, valores como os intervalos descritos acima, indicam fonte algal marinha, e a partir de -25‰, dentro da mesma variação de C/N, são indicativos de algas lacustres (Figs. 17 e 18).

A fração isotópica variou de -22,1‰ a -25,4‰ para MRD e -20,3‰ a -23,6‰ para MPL. Esses dados combinados com os resultados da C/N indicam uma fonte de MO fitoplanctônica marinha (Figura 18).

Assim como para os lipídios, foram plotados os dados de Isótopos em mapas (Figs. 19 e 20). Nestes, nota-se que para ambas as malhas existem uma maior quantidade de pontos na escala média para cima, ou seja, com maiores índices isotópicos, sem haver diferenças significativas entre as estações, que somados a razão C/N mais uma vez indicam predominância de MO autóctone.



**Figura 17:** Relação  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N para VD e ID na malha amostral MRD, sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos. Projeto Ambes.



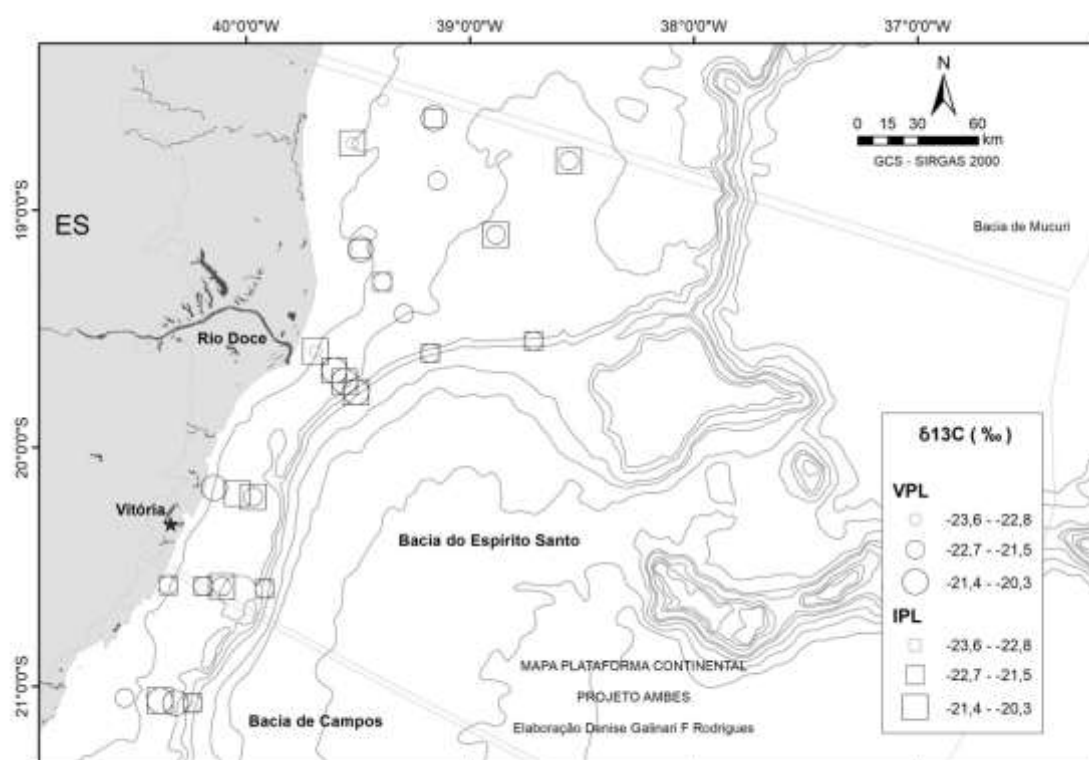
**Figura 18:** Relação  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N para VPL e IPL na malha amostral MPL, sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos. Projeto Ambes.



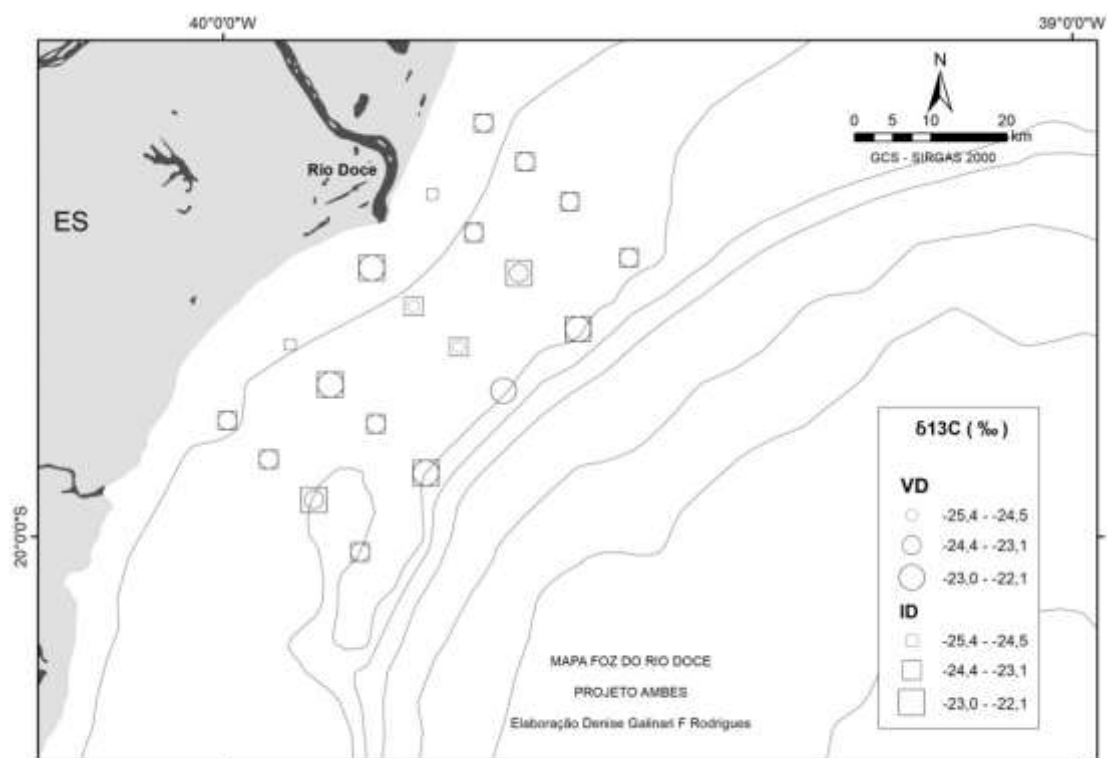
Mesmo para as amostragens próximas à foz do Rio Doce, os dados indicam uma maior contribuição de fontes autóctones do que alóctones. Rodrigues (2015) analisa a vazão do Rio durante os períodos de coleta e constata baixas vazões médias dentro do intervalo de 2006-2013 (Tabela 3). Coelho (2007) obtém dados de  $918 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  no intervalo de 1939-2005. Já Rodrigues (2015) apresenta vazões médias baixas, comparadas a dados anteriores ( $445,63 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  em 2010 e  $796,89 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  em 2011). Fato este que influencia no alcance da pluma e do material exportado do rio para áreas offshore.

**Tabela 3:** Vazões médias anuais para o Rio Doce, Estação fluviométrica de Colatina. Destaques para as médias nos anos de coleta em 2010 e 2011. Fonte: Rodrigues (2015).

Ano	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Q Média ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	828,66	835,59	597,58	1050,43	445,63	796,89	830,41	736,07



**Figura 19:** Dados de  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) para Malha Amostral Plataforma (MPL).



**Figura 20:** Dados de  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) para Malha Amostral Rio Doce (MRD).

## 6 CONCLUSÕES

Na malha Foz, a proximidade com o sistema fluvial fez com que os ácidos e esteróis apresentassem influência do carreamento de nutrientes em ambas as estações, principalmente em FOZ 3. Ponto este que se encontrou o esterol coprostanol, proveniente de águas residuais.

A malha Foz, mesmo tendo proximidade e abrangendo o sistema fluvial mais importante dentro da área de estudo, apresentou a hidrodinâmica local juntamente com a produtividade primária como os fatores determinantes da MO superficial presente no assoalho marinho de plataforma.

O enriquecimento durante o inverno pode ser explicado através da dinâmica de circulação local, diante de uma morfologia de fundo com o estreitamento da plataforma centralmente e alargamento ao norte com plataforma de Abrolhos, a troca de energia oceano/atmosfera, além da formação do Vórtice de Vitória e condições meteoceanográficas. Dinâmica essa também que refletiu na distribuição das concentrações lipídicas nos transectos da malha plataforma, associada a composição do sedimento. Notando-se o enriquecimento dos pontos situados ao norte da foz do Rio Doce, dentro da plataforma de Abrolhos para a malha Plataforma e Foz.

Os AG que obtiveram grandes concentrações em ambas as malhas foram os compostos de cadeia curta (SCFA), com uma instauração (MUFAs), principalmente as classes carbônicas  $C_{16:1}$ ,  $C_{18}$  e  $C_{18:1}$ , confirmando a importância do ambiente marinho quanto a fonte de MO em sedimentos superficiais do assoalho. As concentrações de esteróis não obtiveram mesma magnitude de variação como os ácidos, no entanto a mesma é esperada de acordo com bibliografias citadas, tendo o colesterol foi o indicador de fonte marinha mais significativa deste grupo.

As análises estatísticas demonstraram valores de RTA pedominando fontes autóctones, assim como os isótopos e razão molar, que, somados aos biomarcadores lipídicos, reforçam a descrição deste MO com principal fonte as atividades primárias da coluna d'água.

## 7 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. L.; CIRANO, M.; PEREIRA, J.; MARTA-ALMEIDA, M. (2014) Upwelling processes along a western boundary current in the Abrolhos-Campos region of Brazil. **Continental Shelf Research**, 85, 42-59.
- BASTOS, A. C.; QUARESMA, V. S.; MARANGONI, M. B.; *et al.* (2015) Shelf morphology as an indicator of sedimentary regimes: A synthesis from a mixed siliciclastic-carbonate shelf on the eastern Brazilian margin. **Journal of South American Earth Sciences**, 63, 125-136..
- BERNER, R. A. (2003) The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. **Nature**, 426.
- BRANDINI, F. P. (1990.). Hydrography and characteristics of the phytoplankton in shelf and oceanic waters off southeastern Brazil during winter (July/August 1982) and summer (February/March 1984). **Hydrobiologia.**, 196, 111-148.
- BORDOVSKIY, O. K. (1965) Sources of Organic Matter in Marine Basins. Accumulation and Transformation of Organic Substances in Marine sediments 2. **Marine Geology**, 3 , 5-31.
- BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. (1996) Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 2, p. 352-359.
- CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W.; *et al.* (2002) Changes in the sedimentary organic carbon pool of the fertilized tropical estuary, Guanabara Bay: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, 79, 207-227.
- CARREIRA, R. S.; CANUEL, E. A.; MACKO, S. A. *et al.* (2012) On the accumulation of Organic Matter on the Southeastern Brazilian Continental Shelf: A Case Study Based on a Sediment Core from Shelf off Rio de Janeiro. **Brazilian Journal of Oceanography**, 60(1): 75-87..

CARREIRA, R. S.; CORDEIRO, L. G. M. S.; OLIVEIRA, D. R. P; et al. (2015) Source and distribution of organic matter in sediments in the SE Brazilian continental shelf influenced by river discharges: An approach using stable isotopes and molecular markers. **Journal of Marine Systems**, 141: 80-89.

CARREIRA, R.S. RIBEIRO, P.V. SILVA, C.E.M. (2009) Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba. Rio de Janeiro, **Quim Nova** 32: 1811–1905.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A.; READMAN, J. W.; FILEMAN, T. W.; MACKO, S.; VEIGA, A. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, 79:207-227. 2002.

CARRIER, R. H.; MITCHELL, L.; KENNETH, D. B. (1998) Fatty acids in surface sediment at the Hebridean shelf edge, west of Scotland. **Organic Geochemistry**. Vol. 29, No. 5-7, pp. 1583-1593.

DEMERIEL, Z. (2016) Identification and Fatty Acid Composition of Coccolithophore and Diatom Species Isolated from Aegean Sea. **Romanian Biotechnological Letters**, Vol. 21, N° 4.

DIAS JR., C.; LÁZARO, C. S. G.; LUCAS-LEAL, P. S.; MACEDO, D. C. de.; OLIVEIRA, R. do A. **Estrutura da Comunidade Fitoplanctônica na Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos: Distribuição Espacial e Temporal da Densidade Numérica, Diversidade Específica e Composição Taxonômica**. Volume 4 – Sistema Pelágico em Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCR/ HABITATS), Petrobras, 10 volumes, 4043pp.

CANUEL, E. A. (2001) Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. **Organic Geochemistry**, v. 32, p. 563-583.

CANUEL, E. A.; MARTENS, C. S. (1996) Reactivity of recently deposited organic matter: Degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 60, n 10, 1793-1806.

ESCOBAR, H. (2015) Mud tsunami wreaks ecological havoc in Brazil. **Science**, 350 (6265), 1138-1139.

FANG, J.; WU, F.; XIONG, Y.; et al. (2014) Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon composition of *n*-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. **Science of the Total Environment**, 473-474, 410-421.

FIGUEIREDO, J. A. de; COSTA, E. S.; MILAN, E.; BARROSO, G. F.; NETO, R. R. (2016) Nutrientes limitantes e as relações orgânicas e inorgânicas entre o fósforo, nitrogênio e silício no sistema pelágico da Bacia do Espírito Santo e porção Norte da Bacia de Campos – ES, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, 30(2): 95-111.

GAETA, S. LORENZZETTI, J. , MIRANDA, L.B. RIBEIRO, M. *et al.* (1999) The Vitória Eddy and its relation to the phytoplankton biomass and primary productivity during the austral fall of 1995. **Arch. Fish. Mar. Res.**, 47: 253-270.

HARVEY, H. R. (1994) Fatty acids and sterols as source markers of organic matter in sediments of the North Carolina continental slope. **Deep-Sea Research**, Vol. 41. No. 4-6, pp. 783-796.

HARVEY, R. R.; EGLINTON, G.; O'HARA, S. C. M.; CORNER, E. D. S. (1987) Biotransformation and assimilation of dietary lipids by *Calanus* feeding on a dinoflagellate. **Geochimica et a Cosmochimica Acta**, vol. 21, 3031-3040.

HEDGES, J. I.; KEIL, R. G.; BENNER, R. (1997) What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Organic Geochemistry**, 27, 195-212.

HEILEMAN, S. East Brazil Shelf LME. In: SHERMAN, K., HEMPELI, G. (Eds). (2008) The UNEP Large Marine Ecosystems Report: **A Perspective on Changing Conditions in LMEs of the World's Regional Seas**. UNEP

Regional Seas Report and Studies No. 182. Nairobi: United Nations Environment Programme, pp. 711-722.

HUDSON, E. D.; PARRISH, C. C.; HELLEUR, R. J. (2001) Biogeochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediment in a cold ocean ecosystem (Trinity Bay, Newfoundland). **Marine Chemistry**, 76, 253-270..

JENG, W. L.; HUH C. A. (2001) Comparative study of sterols in shelf and slope sediments off northeastern Taiwan. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 95-108.

KAMPEL, M.; LORENZZETTI, J.; GAETA, S.; ARAUJO, C. E.; ASSIREU, A. (2001) **Use of Satellite Data for Studying and Monitoring the Southeast Coast of Brazil**. IX Simpósio Latinoamericano em Sensoriamento Remoto e Sistemas de Informação Espacial. Puerto Iguazu, Argentina. Pp. 1033-1044.

KILLOPS, S. & KILLOPS, V. (2005) **Introduction to Organic Geochemistry**. Blackwell Science Ltd. P. 1, 24, 106.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. (2006) A review os coastal palaeoclimate and relative sea-level constructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, 75, 29-57.

METZLER, P. M.; GLIBERT, P. M.; GAETA, S. A.; LUDLAN, J. M. (1997) New and Regenerated Production in the South Atlantic off Brazil. **Deep Sea Research**, 44 (3): 363-384.

MEZIANE, T.; TSUCHIYA, M. (2000) Fatty acids as tracers of organic matter in the sediment and food web of a mangrove/intertidal flat ecosystem, Okinawa, Japan. **Marine Ecology Progress Series**, 200: 49 – 57.

MIDDELBURG, J. J. (1989) A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 53, 1577-1581.

MOURENTE, G.; LUBIAN, L.; ODRIOZOLA, J. (1990) Total fatty acid compositions a taxonomic index of some marine microalgae used as food in marine aquaculture. **Hydrobiologia**, 203: 147-154.

MUDGE, S. M.; SEGUEL, C. G. (1999) Organic Contamination os San Vicent Bay, Chile. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 38, No. 11, pp. 1011-1021.

NETO, R. R.; MEAD, R. N.; LOUDA, J. W.; JAFFÉ, R. (2006a) Organic biogeochemistry of detrital flocculent material (floc) in a subtropical, coastal wetland. **Biogeochemistry**, v. 77, n. 3, p. 283-304.

NICHOLS, P. D. LEEMING, R. RAYNER, M. S. LATHAM, V. (1993) Comparison of the abundance of the fecal sterol coprostanol and fecal bacterial groups in inner-shelf waters and sediments near Sydney, Australia. **Journal of Chromatography**, 643, 189-195.

OLIVEIRA, E. N. de.; KNOPPERS, B. A.; LORENZZETTI, J. A. *et al.* (2012) A Satellite view of Riverine Turbidity Plumes on the NE-E. **Brazilian Coastal Zone**. Brazilian Journal Of Oceanography, 60 (3): 283-298.

OLIVEIRA, D. R. P.; CORDEIRO, L. G. M.; CARREIRA, R. S. (2013) Characterization of organic matter in cross-margin sediment transects of na upwelling region in the Campos Basin (SW Atlantic, Brazil) using lipid biomarkers. **Biogeochemistry**, 112, 311-327.

PALÓCZY, A.; BRINK, K. H; DA SILVEIRA, I. C. A.; ARRUDA, W. Z.; MARTINS, R. P. (2016) Pathways and mechanisms of offshore water intrusions on the Espírito Santo Basin shelf (18°S – 22°S, Brazil). **Journal of Geophysical Research: Oceans**, 121, 5134-5163.

PEDRUZZI, C. V. (2011) **Interação de simulação computacional e imagem de satellite para a avaliação da dinâmica da pluma do Rio Doce/ ES**. Dissertação de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

PETROBRAS. (2015) Relatório Final do Projeto de Caracterização Ambiental Regional da Bacia do Espírito Santo e Parte Norte da Bacia de Campos (PCR-ES/AMBES). **Anexo II.2.2-2 – Nutrientes limitantes no sistema pelágico da Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos**



PETROBRAS. (2015) Relatório Final do Projeto de Caracterização Ambiental Regional da Bacia do Espírito Santo e Parte Norte da Bacia de Campos (PCR-ES/AMBES). **Anexo II.2.2-1 – Distribuição dos Nutrientes no Sistema Pelágico da Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos.**

PETROBRAS. (2015) Relatório Final do Projeto de Caracterização Ambiental Regional da Bacia do Espírito Santo e Parte Norte da Bacia de Campos (PCR-ES/AMBES). **Vol.: 4 – Química Ambiental da Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos;** Capítulo 6.

POND, D. W.; BELL, M. V.; HARRIS, R. P.; SARGENT, J.R. (1998) Microplanktonic Polyunsaturated Fatty Acid Markers: a mesocosm trial. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 46 (Supplement A), 61-67.

RODRIGUES, D. G. F. (2015) **Utilização de ácidos Graxos na avaliação do aporte de Matéria Orgânica em Sedimentos Superficiais da Plataforma Continental Adjacente do Rio Doce, ES – Brasil.** Trabalho de Conclusão de Curso, Ufes, Vitória-ES.

SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (2005) **Marine Geochemistry.** 2nd revised.

SUN, M-Y; SHI, W; LEE, R. F. (2000) Lipid-degrading enzyme activities associated with distribution and degradation of fatty acids in the mixing zone of the Altamaha estuarine sediments. **Organic Geochemistry**, 31. 889-902.

TOLOSA, I.; FIORINI, S.; GASSER, B.; MARTIN, J.; MIQUEL, J. C. (2013) Carbon sources in suspended particles and surfasse sediments from Beaufort Sea revealed by molecular lipid biomarkers and compound-specific isotope analysis. **Biogeosciences**, 10, 2061-2087.

USBERCO, J.; SALVADOR, E. (2009) Química Orgânica. Volume 3. 12. ed. São Paulo. Saraiva.. pg. 42, 43, 398.

VOLKMAN, J. K.. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, 9 (2): 83 – 99.

VOLKMAN, J. K. (1998) Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1163-1179.

.VOLKMAN, J. K. (2006) **Lipid markers for marine organic matter**. In: Volkman, J. K. (Ed.), Handbook of Environmental Chemistry. Reactions and Processes 2 (N). 2. springer, Berlin, pp. 27-70.

VOLKMAN, J. K.; REVILL, A. T.; HOLDSWORTH, D. G.; FREDERICKS, D. (2008) Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. **Organic Geochemistry**, 36, 689-710.

WANG, R.; WANG, J.; LI, F.; *et al.* (2016) Vertical distribution and indications of lipids biomarkers in the sediment core from East China Sea. **Continental Shelf Research**, 122, 43-50.

## ANEXOS

**Tabela A1:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de VD adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas entre 12 a 17 de dezembro de 2010, Projeto AMBES.

VERÃO	AG*	$\Sigma$ AG	SCFA	LCFA	SFA	MUFA	PUFA	RTA	$\Sigma$ EST	Colestanona	3 $\beta$ - 29 $\Delta$ 5	28 $\Delta$ 5	27 $\Delta$ 5	3 $\beta$ - 27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ - 27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ ,5 $\beta$ - 27 $\Delta$ 0	29 $\Delta$ 22	29 $\Delta$ 5,22	$\delta$ C ‰	C/N
FOZ01	16:1	1,88	1,80	0,07	0,98	0,83	0,06	0,03	0,02	<LQ	0,0049	<LQ	0,0124	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-23,3	9,6
FOZ02	16:1	5,21	5,06	0,15	1,53	3,41	0,27	0,05	0,00	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	0,0004	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-24,6	13
FOZ03	16:1	35,35	32,28	3,07	15,76	18,71	0,89	0,06	1,26	0,01	0,2497	0,1542	0,1986	0,0810	0,1806	0,1126	0,1781	0,0950	-22,9	9,31
FOZ04	16:1	4,14	4,08	0,06	1,17	2,60	0,37	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-24,5	8,52
FOZ05	18:1	21,2	19,34	1,93	8,22	10,92	1,99	0,11	0,26	<LQ	0,0322	0,0227	0,0479	0,0054	0,0658	<LQ	0,0672	0,0143	-23,3	9,87
FOZ06	16:0	1,97	1,96	0,01	0,74	0,95	0,28	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-23,4	7,03
FOZ07	16:0	3,52	3,25	0,29	1,95	1,47	0,09	0,05	0,00	0,00	<LQ	<LQ	0,0024	<LQ	<LQ	0,0001	<LQ	0,0005	-22,5	7,17
FOZ08	16:1	2,64	2,49	0,16	1,30	1,24	0,09	0,04	0,03	<LQ	0,0078	<LQ	0,0084	<LQ	0,0020	<LQ	0,0069	0,0009	-25,1	9,74
FOZ09	16:1	3,30	3,23	0,07	1,01	1,96	0,32	0,04	0,01	<LQ	0,0019	<LQ	0,0039	<LQ	<LQ	<LQ	0,0041	<LQ	-23,6	6,75
FOZ10	16:1	2,14	2,07	0,06	1,12	0,96	0,05	0,06	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	0,0054	0,0008	0,0001	0,0004	0,0038	0,0026	-23,1	7,9
FOZ11	16:1	9,45	8,48	1,05	4,87	4,29	0,21	0,07	0,19	<LQ	0,0155	<LQ	0,0496	<LQ	0,0379	<LQ	0,0829	<LQ	-23,5	9,11
FOZ12	16:1	13,48	12,90	0,59	4,72	8,45	0,32	0,05	0,08	<LQ	0,0162	<LQ	0,0263	<LQ	0,0123	<LQ	0,0207	<LQ	-23,7	6,32
FOZ13	16:1	15,43	15,22	0,21	6,10	8,76	0,57	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-25,2	ND
FOZ14	16:1	10,95	10,54	0,41	4,08	6,58	0,29	0,06	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0204	<LQ	0,0376	<LQ	-23,4	5,97
FOZ15	16:0	13,91	13,64	0,26	6,22	6,34	1,34	0,03	0,08	<LQ	0,0073	<LQ	<LQ	<LQ	0,0203	<LQ	0,0527	<LQ	-23,5	6,78
FOZ16	16:1	39,59	37,25	2,34	15,65	23,27	0,68	0,05	1,10	0,01	0,1885	<LQ	0,7507	0,0184	0,0425	0,0331	0,0584	<LQ	-24,1	7,98
FOZ17	16:0	16,42	16,14	0,28	8,76	7,00	0,67	0,04	0,37	<LQ	0,0669	0,0307	0,1031	<LQ	0,0568	<LQ	0,0816	0,0269	-22,2	6,54
FOZ18	16:1	9,31	8,82	0,48	4,73	4,27	0,30	0,04	0,07	<LQ	0,0060	<LQ	0,0067	<LQ	0,0127	<LQ	0,0406	<LQ	-22,2	5,36
FOZ19	16:1	6,33	6,25	0,08	1,80	3,97	0,56	0,02	0,01	<LQ	0,0026	<LQ	0,0029	<LQ	<LQ	<LQ	0,0093	<LQ	-23,1	7,03
FOZ20	16:1	13,51	11,82	1,71	5,31	7,65	0,52	0,03	0,08	<LQ	0,0408	<LQ	0,0227	0,0018	<LQ	0,0015	0,0002	0,0101	-23,4	6,78
[ ] TOT	-	229,7	216,6	13,3	96,01	123,6	9,88	-	3,61	0,0217	0,6403	0,2076	1,2412	0,1078	0,4514	0,1478	0,6442	0,1504	-	-

\* AG de maior representatividade em nível de concentração total por ponto.

**Tabela A2:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de ID adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas entre 14 a 17 de julho de 2011, Projeto AMBES.

INVERNO	AG*	$\Sigma$ AG	SCFA	LCFA	SFA	MUFA	PUFA	RTA	$\Sigma$ EST	Colestanona	3 $\beta$ -29 $\Delta$ 5	28 $\Delta$ 5	27 $\Delta$ 5	3 $\beta$ -27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ -27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ ,5 $\beta$ -27 $\Delta$ 0	29 $\Delta$ 22	29 $\Delta$ 5,22	$\delta$ C ‰	C/N
FOZ01	18:0	5,49	5,12	0,41	3,30	1,99	0,17	0,04	0,07	0,0023	0,0086	<LQ	0,0093	<LQ	0,0173	0,0002	0,0215	0,0061	-23,4	8,3
FOZ02	17:1	14,06	13,40	0,67	1,52	11,00	1,53	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-25,4	ND
FOZ03	15:0	30,66	29,86	0,84	22,99	7,01	0,62	0,04	0,04	0,0006	<LQ	<LQ	0,0028	0,0008	0,0129	<LQ	0,0016	0,0021	-23,0	8,9
FOZ04	16:1	3,72	3,55	0,17	0,81	2,15	0,76	0,00	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0216	0,0021	-24,5	10,0
FOZ05	17:1	16,47	15,36	1,18	5,20	9,95	1,25	0,08	0,06	0,0024	<LQ	<LQ	<LQ	0,0002	0,0123	0,0002	0,0199	0,0158	-23,9	10,4
FOZ06	18:1	6,23	5,96	0,27	0,43	4,27	1,52	0,00	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,0032	<LQ	<LQ	<LQ	0,0166	<LQ	-23,7	6,9
FOZ07	13:0	33,01	32,16	0,85	19,13	12,69	1,19	0,04	0,20	0,0017	0,0175	0,0136	0,0385	<LQ	0,0144	<LQ	0,0603	0,0083	-22,8	7,0
FOZ08	16:1	1,36	1,26	0,10	0,26	1,00	0,10	0,00	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0098	<LQ	-24,0	6,9
FOZ09	16:1	13,01	12,28	0,76	5,40	7,33	0,25	0,02	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0163	<LQ	-23,4	6,1
FOZ10	16:1	20,99	19,38	1,68	5,52	14,65	0,75	0,05	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0218	<LQ	0,0769	<LQ	-23,5	8,1
FOZ11	17:1	30,77	29,39	1,46	17,35	12,68	0,68	0,04	0,08	0,0010	0,0090	<LQ	0,0173	0	0,0063	<LQ	0,0312	<LQ	-22,1	6,8
FOZ12	16:1	2,56	2,56	0,00	0,38	1,96	0,22	0,00	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0257	<LQ	-24,0	6,1
FOZ13	18:2	12,87	12,23	0,66	2,98	6,02	3,85	0,04	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,0018	<LQ	<LQ	<LQ	0,01518	0,0001	-24,0	7,4
FOZ14	16:1	7,66	7,16	0,52	2,48	4,82	0,33	0,04	0,02	0,0007	<LQ	<LQ	0,0048	<LQ	<LQ	<LQ	0,0136	<LQ	-22,6	5,7
FOZ15	17:1	12,14	11,02	1,17	2,37	8,64	1,08	0,07	0,05	<LQ	0,0058	<LQ	<LQ	<LQ	0,0005	<LQ	0,0388	<LQ	-23,4	10,7
FOZ16	16:0	5,80	5,36	0,47	3,03	2,62	0,12	0,04	0,08	0,0013	<LQ	<LQ	0,0366	0,0011	0,0114	0,0016	0,0264	<LQ	-23,8	7,7
FOZ17	17:1	18,56	17,79	0,77	2,43	12,88	3,26	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-22,6	6,3
FOZ19	17:1	10,68	10,24	0,47	1,64	7,65	1,36	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-22,6	5,4
FOZ20	16:1	33,63	32,45	1,21	12,25	20,85	0,50	0,01	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,0022	0	0,0021	<LQ	0,0118	<LQ	-22,8	6,3
[ ] TOT	-	279,68	266,53	13,67	109,46	150,16	19,53	-	0,81	0,0101	0,0411	0,0137	0,1164	0,0021	0,0992	0,0019	0,4074	0,0346	-	-

\* AG de maior representatividade em nível de concentração total por ponto.

**Tabela A3:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de VPL adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas janeiro e fevereiro de 2012, Projeto AMBES.

VERÃO	AG*	$\Sigma$ AG	SCFA	LCFA	SFA	MUFA	PUFA	RTA	$\Sigma$ EST	Colestanona	3 $\beta$ - 29 $\Delta$ 5	28 $\Delta$ 5	27 $\Delta$ 5	3 $\beta$ - 27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ - 27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ ,5 $\beta$ - 27 $\Delta$ 0	29 $\Delta$ 22	29 $\Delta$ 5,22	%C	C/N
A01	16:1	13,75	13,14	0,61	4,00	9,08	0,67	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,8	ND
A02	16:1	7,00	7,00	0	1,95	4,43	0,62	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,4	5,1
A03	16:1	8,64	8,64	0	2,14	6,17	0,33	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,0	4,6
A04	16:1	6,49	6,37	0	2,80	3,22	0,48	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,7	6,2
B01	16:1	8,16	7,93	0,24	2,45	5,14	0,58	0,01	0,0031	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0031	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,9	5,0
B02	16:1	4,72	4,70	0,02	1,39	3,13	0,20	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-22,0	ND
B03	16:1	11,50	11,12	0,38	3,68	6,99	0,82	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,8	4,5
B04	16:1	4,78	4,66	0,12	2,16	2,51	0,10	0,02	0,0088	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0088	-21,6	6,9
C01	17:1	12,70	12,13	0,57	5,51	7,04	0,15	0,13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,1	ND
C03	16:1	10,65	10,46	0,18	2,83	7,25	0,56	0	0,0126	<LQ	<LQ	<LQ	0,0068	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0057	-22,5	ND
D01	18:2	37,58	34,79	2,78	16,58	13,74	7,26	0,09	0,0912	<LQ	<LQ	0,0020	<LQ	0,0054	<LQ	0,0055	<LQ	0,0783	-23,6	8,6
D02	16:1	5,17	5,03	0	1,53	3,37	0,27	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-20,6	ND
D03	16:1	23,37	23,09	0,28	8,33	14,62	0,42	0	0,0080	<LQ	0,0001	0,0003	0,0043	0,0033	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-20,9	ND
D04	16:1	26,21	24,00	2,22	10,16	15,59	0,47	0,03	0,3723	<LQ	0,0036	0,0108	0,1724	0,0172	0,0297	<LQ	0,0309	0,1062	-21,3	6,1
E01	16:1	13,67	13,67	0	3,46	9,37	0,85	0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,3	ND
E02	16:1	18,25	17,46	0,79	5,42	12,16	0,67	0,01	0,0013	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0013	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-22,2	ND
E03	16:1	9,55	8,44	1,11	2,77	6,56	0,22	0	0,0232	<LQ	0,0019	0,0065	0,0026	0,0066	<LQ	<LQ	<LQ	0,0056	-21,9	4,8
E04	16:1	13,93	12,74	1,18	6,29	6,87	0,77	0,03	0,0082	<LQ	<LQ	0,0011	0,0047	0,0024	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,8	5,1
F01	16:1	14,27	13,76	0,51	6,92	7,02	0,33	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-23,2	ND
F02	16:1	32,17	30,25	1,92	21,55	8,32	2,30	0,07	0,6559	<LQ	0,0053	0,0250	0,4976	0,0072	0,0135	0,0061	0,0217	0,0793	-22,2	5,5
F03	16:1	14,86	14,07	0,79	5,60	8,12	1,14	0,02	0,0803	<LQ	0,0008	0,0080	0,0287	0,0080	<LQ	<LQ	0,0086	0,0261	-22,1	7,1
F04	16:1	46,48	45,93	0,54	18,10	27,71	0,67	0	0,0050	<LQ	<LQ	<LQ	0,0034	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0016	-21,5	9,3
G01	16:1	20,61	20,40	0,21	8,67	11,28	0,66	0	0,0445	<LQ	<LQ	<LQ	0,0181	<LQ	0,0036	<LQ	0,0079	0,0149	-22,8	ND
G02	16:0	49,95	42,18	7,77	30,90	17,63	1,42	0,16	0,1587	<LQ	<LQ	0,0027	0,0271	0,0022	<LQ	<LQ	<LQ	0,1268	-20,3	4,8
G03	16:0	9,54	8,85	0,69	5,41	3,78	0,35	0,04	0,4131	<LQ	0,0015	0,0082	0,1737	0,0145	0,0261	<LQ	0,0560	0,1331	-21,8	5,4
[ ] TOT	-	424,0	400,8	23,17	180,6	221,09	22,3	-	1,89	0	0,0133	0,0645	0,9395	0,0711	0,0729	0,0116	0,1253	0,5865	-	-

\* AG de maior representatividade em nível de concentração total por ponto.

**Tabela A4:** Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de Ácidos Graxos e Esteróis para a campanha de IPL adicionados índice RTA, Isótopos e Razão molar C/N. Amostras coletadas em junho e julho de 2013, Projeto AMBES.

INVERNO	AG*	$\Sigma$ AG	SCFA	LCFA	SFA	MUFA	PUFA	RTA	$\Sigma$ EST	Colestanona	3 $\beta$ - 29 $\Delta$ 5	28 $\Delta$ 5	27 $\Delta$ 5	3 $\beta$ - 27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ - 27 $\Delta$ 0	3 $\alpha$ ,5 $\beta$ - 27 $\Delta$ 0	29 $\Delta$ 22	29 $\Delta$ 5,22	%C	C/N
A02	18:1	7,08	7,08	0,00	1,97	4,48	0,62	0,00	0,19	<LQ	0,0024	0,0145	0,0584	0,0113	0,0059	<LQ	0,0076	0,0882	-20,3	5,7
A04	18:1	9,68	9,33	0,35	3,33	4,92	1,43	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,5	7,7
B01	16:1	15,16	14,38	0,78	4,60	10,06	0,50	0,03	0,0221	<LQ	0,0025	0,0045	0,0039	0,0039	<LQ	<LQ	<LQ	0,0059	-21,9	8,6
B02	18:1	22,49	20,00	2,49	1,88	16,61	4,00	0,06	0,0000	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-22,3	7,8
B03	16:1	16,95	15,69	1,27	6,38	9,23	1,34	0,05	0,0593	0,0017	<LQ	<LQ	0,0523	0,0012	0,0016	0,0006	0,0019	<LQ	-21,0	6,1
B04	16:0	9,05	8,33	0,72	4,38	3,97	0,70	0,05	0,0009	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0009	<LQ	-21,9	8,6
C02	15:0	13,71	12,86	0,85	7,25	5,95	0,51	0,01	0,0215	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0215	<LQ	-21,0	6,5
C03	16:1	7,85	7,46	0,39	2,65	4,29	0,90	0,05	0,0245	<LQ	<LQ	<LQ	0,0036	<LQ	<LQ	<LQ	0,0209	<LQ	-20,4	6,2
D01	16:1	88,43	81,22	7,20	24,08	60,32	4,04	0,06	0,0430	<LQ	0,0016	0,0056	<LQ	0,0032	<LQ	<LQ	<LQ	0,0326	-21,2	10,9
D02	16:1	12,27	11,77	0,50	3,96	7,38	0,93	0,04	0,0187	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0187	<LQ	-20,6	ND
D03	16:1	5,36	4,98	0,38	1,58	3,66	0,13	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,2	6,7
D04	16:1	25,03	23,29	1,73	10,10	14,19	0,74	0,07	0,12	0,0050	0,0147	<LQ	0,0180	0,0007	<LQ	0,0005	0,0777	0,0043	-21,2	6,5
E01	16:1	14,99	14,35	0,64	1,26	13,20	0,53	0,00	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0194	-22,3	9,0
E02	16:1	102,06	97,42	4,64	26,38	67,89	7,79	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-21,9	8,6
E04	16:1	4,99	4,28	0,70	1,27	3,61	0,11	0,03	0,03	<LQ	<LQ	0,0029	0,0099	0,0023	<LQ	<LQ	<LQ	0,0166	-21,9	8,1
F01	18:1	5,27	5,18	0,09	0,24	3,71	1,32	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-20,6	7,0
F03	16:1	13,49	12,27	1,22	4,55	7,99	0,96	0,06	0,11	0,0030	0,0093	<LQ	0,0139	0,0003	0,0177	0,0003	0,0576	0,0084	-21,3	5,7
F04	16:1	15,57	14,90	0,67	6,18	8,79	0,60	0,00	0,05	<LQ	0,0007	<LQ	0,0032	<LQ	<LQ	<LQ	0,0412	<LQ	-21,7	7,3
G02	16:1	21,25	20,86	0,38	1,43	19,13	0,69	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-22,3	ND
G03	16:1	24,89	22,17	2,72	11,85	12,35	0,68	0,11	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-20,3	5,7
[ ] TOT	-	435,56	407,83	27,73	125,32	281,72	28,52	-	0,71	0,098	0,0313	0,0275	0,1632	0,0229	0,0252	0,0014	0,2479	0,1754	-	-

\* AG de maior representatividade em nível de concentração total por ponto.